

7/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011283945 **Image available**
WPI Acc No: 1997-261850/199724

Organo-boron compound - is used as photoinitiator for photopolymerisable compositions which contain acid groups

Patent Assignee: CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE HOLDING AG (CIBA); CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC (CIBA); CIBA GEIGY AG (CIBA); CIBA SC HOLDING AG (CIBA); CUNNINGHAM A F (CUNN-I); KUNZ M (KUNZ-I); KURA H (KURA-I)

Inventor: CUNNINGHAM A F; KUNZ M; KURA H

Number of Countries: 019 Number of Patents: 023

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2307473	A	19970528	GB 9624335	A	19961122	199724 B
DE 19648282	A1	19970528	DE 1048282	A	19961121	199727
FR 2741623	A1	19970530	FR 9614199	A	19961121	199729
AU 9671794	A	19970529	AU 9671794	A	19961115	199730
CA 2191051	A	19970525	CA 2191051	A	19961122	199739
JP 9188686	A	19970722	JP 96329224	A	19961125	199739
NL 1004596	C2	19980112	NL 961004596	A	19961122	199813
MX 9605721	A1	19970501	MX 965721	A	19961121	199823
KR 97027090	A	19970624	KR 9656880	A	19961123	199826
BR 9605703	A	19980818	BR 965703	A	19961125	199839
BE 1010762	A5	19990105	BE 96976	A	19961122	199906
ES 2126498	A1	19990316	ES 962463	A	19961122	199918
GB 2307473	B	19991103				199948
ES 2126498	B1	19991116	ES 962463	A	19961122	200001
US 6011180	A	20000104	US 96754707	A	19961121	200008
AT 9602041	A	20000115	AT 962041	A	19961122	200009
AT 406776	B	20000715	AT 962041	A	19961122	200041
IT 1286501	B	19980715	IT 96MI2439	A	19961122	200053
AU 726904	B	20001123	AU 9671794	A	19961115	200101
SG 49991	A1	20010116	SG 9611381	A	19961122	200109
CN 1160054	A	19970924	CN 96121753	A	19961122	200143
TW 421660	A	20010211	TW 96114800	A	19961130	200146
CH 691684	A5	20010914	CH 962823	A	19961114	200162

Priority Applications (No Type Date): CH 953343 A 19951124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2307473	A		76	C07F-005/02	
DE 19648282	A1		48	C07F-005/02	
FR 2741623	A1		92	C07F-005/02	
AU 9671794	A			C07F-005/02	
CA 2191051	A			C07F-005/02	
JP 9188686	A		51	C07F-005/02	
NL 1004596	C2		88	C07F-005/02	
MX 9605721	A1			C08F-002/50	
KR 97027090	A			C07F-005/02	
BR 9605703	A			C07F-005/02	
BE 1010762	A5			G03F-000/00	
ES 2126498	A1			C07F-005/02	
ES 2126498	B1			C07F-005/02	
US 6011180	A			C07F-005/02	
AT 9602041	A			C08F-002/50	
AT 406776	B			C08F-002/50	
IT 1286501	B			C08F-000/00	

Previous Publ. patent AT 9602041

AU 726904	B	C07F-005/02	Previous Publ. patent AU 9671794
SG 49991	A1	C08F-002/50	
CN 1160054	A	C07F-005/02	
TW 421660	A	C08K-005/55	
CH 691684	A5	C07F-005/02	

Abstract (Basic): GB 2307473 A

A compound of formula (I) is new.

In (I), R1 = 1-20C alkyl, 3-12C cycloalkyl, 2-8C alkenyl, phenyl-1-6C alkyl or naphthyl-1-3C alkyl optionally interrupted by O, S(O)p and/or NR5 or optionally substituted by 1-12C alkyl, OR6, R7S(O)p, R7S(O)2O, NR8R9, SiR10R11R12, BR13R14 or R15R16P(O)q; R2, R3 and R4 = phenyl or biphenyl optionally substituted with 1-12C alkyl (optionally substituted with OR6, NR8R9 or halogen), OR6, R7S(O)p, R7S(O)2O, R8R9NS(O)2, NR8R9, NR8R9CO, SiR10R11R12, BR13R14, halogen, R15R16P(O)q or a group of formulae (Ia)-(If), where the sum of the Hammett sigma -constants (sigma) or R2, R3 and R4 is between +0.36 and +2.58; X = O, S or NR21; R5 = H, 1-12C alkyl, phenyl-1-6C alkyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen) or phenyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen); R6 and R7 = 1-12C alkyl (optionally substituted with halogen), phenyl-1-6C alkyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen) or phenyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen); R8-R16 = 1-12C alkyl, 3-12C cycloalkyl, phenyl-1-6C alkyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen) or phenyl (optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen) or R8 and R9, together with the N to which they are attached, form a 6-membered aliphatic ring optionally containing O or S heteroatom; R17-R20 = H, 1-12C alkyl (optionally substituted with 1-12C alkoxy), phenyl or phenyl-1-6C alkyl (either of which is optionally substituted 1-5 times by 1-6C alkyl, 1-12C alkoxy or halogen); p = 0-2; r = 0-5; R21 = H or 1-12C alkyl; R22, R22a, R23 and R24 = H, 1-12C alkyl (optionally substituted by 1-12C alkoxy, OH or halogen) or phenyl (optionally substituted by 1-12C alkoxy, OH or halogen); q = 0 or 1; and G = a radical which is able to form positive ions.

Also claimed are: (i) a composition comprising: (a) ethylenically unsaturated compound(s); (b) compound(s) containing an acidic group, which may also be present in (a); (c) photoinitiator(s) of formula (I); and optionally (d) coinitiator(s); (ii) a process for the photopolymerisation of non-volatile monomeric, oligomeric or polymeric compounds containing ethylenically unsaturated double bond(s) and compound(s) containing an acidic group; (iii) a substrate which is coated on its surface(s) with a composition as in (i); (iv) a process for the photographic production of relief images which comprises subjecting a coated substrate as in (iii) to imagewise exposure and removing the unexposed areas with a solvent; (v) a process for producing relief images which comprises exposing a coated substrate as in (iii) by means of a movable laser beam (without mask) and subsequently removing the unexposed areas with a solvent; and (vi) a process for the thermal polymerisation of compounds containing ethylenically unsaturated double bonds, which comprises using (I) as an initiator.

USE - The compound finds its use (claimed) as a photoinitiator for the photopolymerisation of acidic compositions as in (i) above. Its use is also claimed specifically as an initiator for the thermal polymerisation of compounds containing ethylenically unsaturated double bonds. The use of the composition is claimed for the production of pigmented and non-pigmented coating materials, powder coatings, printing inks, printing plates, adhesives, dental compositions,

waveguides, optical switches, colour proofing systems, glass fibre cable coatings, screen printing stencils and resist materials, for encapsulating electrical and electronic components, for photographic reproduction, for producing composite compositions, for producing magnetic recording materials, for producing three-dimensional objects by means of stereo-lithography and for producing image-recording material, especially for holographic recordings.

ADVANTAGE - The highly reactive borate photoinitiator compounds are stable in acid-containing media.

Dwg.0/0

Derwent Class: A18; A28; A60; D21; E19; G02; G03; G06; L03; P84; T03; U11; V04; V07

International Patent Class (Main): C07F-005/02; C08F-000/00; C08F-002/50; C08K-005/55; G03F-000/00

International Patent Class (Additional): B29C-067/00; C07F-007/10; C07F-009/28; C07F-009/54; C07F-009/655; C08F-002/20; C08F-002/44; C08F-002/46; C08F-002/48; C08F-004/52; C08F-020/28; C08G-085/00; C08K-005/56; C09B-017/02; C09B-019/00; C09B-021/00; C09B-023/06; C09B-057/00; C09B-057/14; C09B-069/02; C09B-069/06; C09D-004/00; C09D-004/06; C09D-005/00; C09D-005/03; C09D-005/32; C09D-005/46; C09D-011/02; C09D-133/14; C09D-201/02; C09J-201/00; G03C-009/08; G03F-007/004; G03F-007/028; G03F-007/029; G03F-007/038

?

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 48 282 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 48 282.8
㉑ Anmeldetag: 21. 11. 96
㉒ Offenlegungstag: 28. 5. 97

㉓ Int. Cl.⁸:
C 07 F 5/02
C 08 F 2/46
C 08 F 4/52
C 09 D 4/00
C 09 D 201/02
C 09 D 5/46
C 09 D 11/02
C 09 B 69/06
G 03 F 7/028
C 09 J 201/00

DE 196 48 282 A 1

// A61K 6/00, C09B 11/28, 57/02, 11/04, 23/00, 23/01, C09D 163/10, 167/07, 175/16, 171/00, 177/00, 129/10, 133/04, 109/00, 133/24, 135/00, C09B 19/00, 17/00, 21/00, 57/00

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗

24.11.95 CH 3343/95

㉘ Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

㉙ Vertreter:

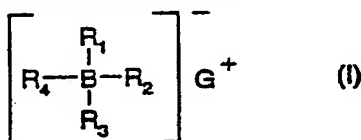
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

㉚ Erfinder:

Cunningham, Allan Francis, Marly, CH; Kunz, Martin,
79588 Efringen-Kirchen, DE; Kura, Hisatoshi,
Takarazuka, Hyogo, JP

㉛ Säurestabile Borate für die Photopolymerisation

㉜ Verbindungen der Formel I



worin R_1 z. B. C_1 - C_{20} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder substituiert sind; R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder substituiert sind; dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma \sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten R_2 , R_3 und R_4 zwischen +0,36 und +2,58 beträgt; R_8 , R_9 , R_{14} , R_{15} und R_{16} z. B. C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder Phenyl bedeuten, G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann; sind geeignet als Photoinitiatoren für säuregruppenhaltige photopolymerisierbare Zusammensetzungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Coinitiators.

DE 196 48 282 A 1

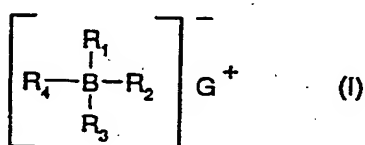
Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochreaktive Borat-Photoinitiator Verbindungen, die in säurehaltigen Medien stabil sind, photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend diese Verbindungen, sowie die Verwendung der Verbindungen als Initiatoren für die Polymerisation.

Die Verwendung von Boraten als Photoinitiatoren in Kombination mit Cointiatoren ist im Stand der Technik bekannt. So offenbaren beispielsweise die US Patente 4,772,530, 4,772,541 und 5,151,520 Triarylalkylborat-anionen mit kationischen Farbstoffen, wie z. B. Cyaninen, Rhodaninen usw., als Gegenionen. Diese Verbindungen werden als Photoinitiatoren eingesetzt. Im US Patent 4,954,414 werden kationische Übergangsmetallkomplexe zusammen mit Triarylalkylboratanionen in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet. Bekannt ist auch aus dem US Patent 5,055,372 die Verwendung von quarternären Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammonium, Pyridinium, Cetylpyridinium usw., als kationische Gegenionen zum Triarylalkylborat. In dieser Publikation werden die Borate in Verbindung mit aromatischen Ketoninitiatorverbindungen als Cointiatoren in photohärtbaren Materialien eingesetzt. Diese Borate sind in Medien, welche Komponenten mit Säuregruppen enthalten, nicht stabil und können daher in solchen Medien nicht als Photoinitiatoren eingesetzt werden.

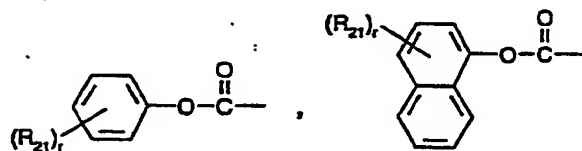
In der Technik besteht für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren ein Bedarf an stabilen reaktiven Verbindungen, insbesondere auch solchen, die im sauren Medium stabil sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte Monoboratverbindungen auch in säurehaltigen Medien genügend stabil und reaktiv sind. Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I)

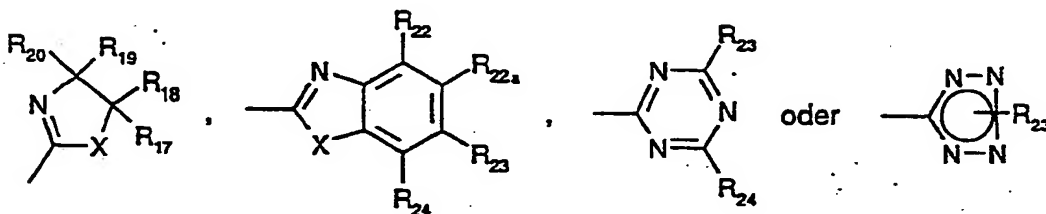


worin

R_1 $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkyl, $C_2 - C_8$ -Alkenyl, Phenyl- $C_1 - C_6$ -alkyl oder Naphtyl- $C_1 - C_3$ -alkyl bedeutet, wobei die Reste $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkyl, $C_2 - C_8$ -Alkenyl, Phenyl- $C_1 - C_6$ -alkyl oder Naphtyl- $C_1 - C_3$ -alkyl mit einer oder mehreren Gruppen O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochen sein können oder wobei die Reste $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkyl, $C_2 - C_8$ -Alkenyl, Phenyl- $C_1 - C_6$ -alkyl oder Naphtyl- $C_1 - C_3$ -alkyl unsubstituiert oder mit $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, OR₆, R₇S(O)_p, R₇S(O)₂O, NR₈R₉, SiR₁₀R₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄ oder R₁₅R₁₆P(O)_q, substituiert sind; R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Biphenyl unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR₆, NR₈R₉ oder Halogen substituiertem $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, OR₆, R₇S(O)_p, R₇S(O)₂O, R₈R₉NS(O)₂, NR₈R₉, NR₈R₉CO,



SiR₁₀R₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, Halogen, R₁₅R₁₆P(O)_q,



substituiert sind;

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma\sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten R_2 , R_3 und R_4 zwischen +0,36 und +2,58 beträgt

X O, S oder NR₂₁ bedeutet;

R₅ Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_{12}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- $C_1 - C_6$ -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_{12}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

R₆ und R₇ unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_{12}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- $C_1 - C_6$ -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_{12}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

$R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$ und R_{16} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen 6-gliedrigen aliphatischen Ring bilden, der außerdem als weiteres Heteroatom Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann; 5

R_{17}, R_{18}, R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiert sind; 10

p für eine Zahl von 0 bis 2 steht;

r für eine Zahl von 0 bis 5 steht;

R_{21} für Wasserstoff oder C_1-C_{12} -Alkyl steht;

R_{22}, R_{23}, R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten; 15

q 0 oder 1 darstellt; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann.

Ebenfalls Erfindungsgegenstand sind Zusammensetzungen enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung; 20

(b) mindestens eine saure Gruppe enthaltende Verbindung,

wobei die saure Gruppe auch in der Komponente (a) enthalten sein kann;

(c) mindestens einen Photoinitiator der Formel (I); und 25

(d) gegebenenfalls einen oder mehrere Coinitiator.

Die Verbindungen der Formel I sind sehr reaktive Initiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Coinitiatoren.

Die Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma\sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten R_2, R_3 und R_4 zwischen +0.36 und +2.58 beträgt. 30

Sind die Reste Phenyl oder Biphenyl substituiert, so sind sie ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach substituiert.

C_1-C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise $C_1-C_{12}, C_1-C_8, C_1-C_6$ oder C_1-C_4 -Alkyl. So bedeutet es beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Beispielsweise ist $R_1 C_1-C_{12}$ -Alkyl, insbesondere C_1-C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_6 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Hexyl oder Butyl. Sind R_1, R_2, R_3 und R_4 mit $R_9R_{10}R_{11}Si$ substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, so handelt es sich bei dem Alkylrest z. B. um C_1-C_{12} , insbesondere um C_1-C_8 , vorzugsweise um C_1-C_4 -Alkyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. 35

C_1-C_{12} -Alkyl und C_1-C_6 -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ und R_{13} sind z. B. C_1-C_8 , insbesondere C_1-C_6 , vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl oder Butyl. C_1-C_6 -Alkyl-Substituenten für Phenyl- C_1-C_6 -alkyl, Phenyl oder Biphenyl sind insbesondere C_1-C_4 -Alkyl, z. B. Methyl oder Butyl. Cetyl ist Hexadecyl. 40

C_2-C_{20} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch $-O-, S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z. B. 1-7 oder 1- oder 2mal durch $-O-, S(O)_p-$ oder $-NR_5-$ unterbrochen. Es ergeben sich z. B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_3, -CH_2CH_2-O-CH_2CH_3, -[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-9, -(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_3, -CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. 45

C_3-C_{12} -Cycloalkyl bedeutet z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl. 50

C_2-C_8 -Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, insbesondere Allyl. R_4 als C_2-C_8 -Alkenyl ist z. B. C_2-C_6 , insbesondere C_2-C_4 -Alkenyl.

Phenyl- C_1-C_6 -alkyl bedeutet z. B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl oder α, α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl- C_1-C_4 -alkyl, insbesondere Phenyl- C_1-C_2 -alkyl. Substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. 55

Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. 60

Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl ist beispielsweise Naphthylmethyl, Naphthylethyl, Naphthylpropyl oder Naphthyl-1-methylethyl, insbesondere Naphthylmethyl. Dabei kann sich die Alkyleinheit sowohl in 1- als auch in 2-Stellung des Naphthylringes befinden. Substituiertes Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach an den aromatischen Ringen substituiert.

C_1-C_{12} -Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und bedeutet z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethyl-pentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy. 65

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor, Brom und Fluor, vorzugsweise Chlor und Fluor.

Ist C_1-C_{20} -Alkyl ein oder mehrmals mit Halogen substituiert, so sind z. B. 1 bis 3 oder 1 oder 2 Halogensubstituenten am Alkylrest.

Bilden R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Ring, so handelt es sich z. B. um einen Piperidinring. Ist der Ring durch Sauerstoff unterbrochen, so bedeutet der Rest z. B. Morpholino.

Als Gegenion G^+ zum negativen Borat in der Formel I sind allgemein Reste geeignet, welche positive Ionen bilden können.

Dies sind beispielsweise Alkalimetalle, insbesondere Lithium oder Natrium, quarternäre Ammoniumverbindungen, Farbstoffkationen oder kationische Übergangsmetallkoordinationskomplex-Verbindungen. Bevorzugt sind Ammonium, Tetraalkylammonium oder Farbstoffkationen. Ein Beispiel für Tetraalkylammonium ist Tetra(C_1-C_4 -alkyl)ammonium. Darunter sind Verbindungen der folgenden Formel zu verstehen: $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann. Beispiele für entsprechende Ammoniumverbindungen sind Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium oder Tetrabutylammonium, insbesondere Tetramethylammonium und Tetra-butylammonium. Weiterhin geeignet ist Benzyltri(C_1-C_4 -alkyl)ammonium. Das bedeutet $C_6H_5-CH_2-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3^+$, wobei C_1-C_4 -Alkyl die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben kann. Beispiele für solche Reste sind Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, Benzyltripropylammonium und Benzyltributylammonium, insbesondere Benzyltrimethylammonium und Benzyltributylammonium. Geeignet sind aber auch Trisalkylammoniumionen, z. B. Trimethylammonium. Geeignet sind Phosphonium- und Ammonium-Gegenionen der Formeln $^+PR_wR_xR_yR_z$ und $^+NR_wR_xR_yR_z$, wobei R_w, R_x, R_y, R_z unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Phenyl oder Arylalkyl bedeuten. Substituenten für diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Phenyl- oder Arylalkyl-Reste sind z. B. Halogenid, Hydroxy, Heterocycloalkyl (z. B. Epoxy, Aziridyl, Oxetanyl, Furanyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Tetrahydrofuranyl, usw.), Dialkylamino, Amino, Carboxy, Alkyl- und Arylcarbonyl und Aryloxy- und Alkoxy-carbonyl.

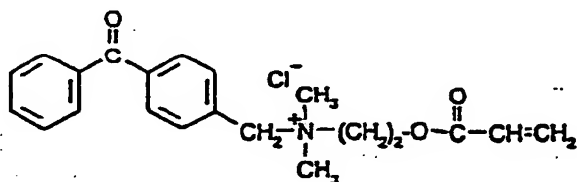
Der tetravalente Stickstoff kann auch Mitglied eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes sein, wobei dieser Ring wiederum an andere Ringsysteme anelliert werden kann. Diese Systeme können auch zusätzliche Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.

Der tetravalente Stickstoff kann auch Mitglied eines polycyclischen Ringsystemes sein, z. B. Azoniapropellan. Diese Systeme können auch weitere Heteroatome enthalten, wie z. B. S, N, O.

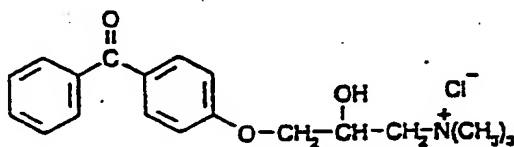
Ebenfalls geeignet sind Polyammonium- und Polyphosphoniumsalze, im besonderen die Bissalze, wobei die gleichen Substituenten wie oben für die "mono"-Verbindungen beschrieben sind, vorhanden sein werden können.

Die Ammonium- und Phosphoniumsalze können auch mit neutralen Farbstoffen (z. B. Thioxanthenen, Thioxanthonen, Coumarinen, Ketocoumarinen, usw.) substituiert werden. Solche Salze werden von der Reaktion von den mit reaktiven Gruppen (z. B. Epoxy, Amino, Hydroxy, usw.) substituierten Ammonium- und Phosphoniumsalze mit geeigneten Derivaten von neutralen Farbstoffen erhalten. Entsprechende Beispiele sind in der EP-A 224967 beschrieben (Quantacure QTX).

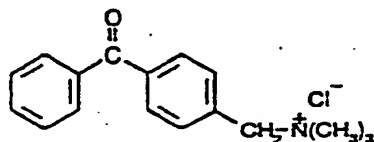
Ebenso können Ammonium- und Phosphoniumsalze auch mit farblosen Elektronenakzeptoren (z. B. Benzophenonen) substituiert werden. Beispiele dafür sind Quantacure ABQ



Quantacure BPQ



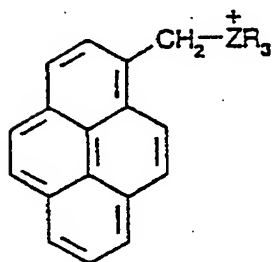
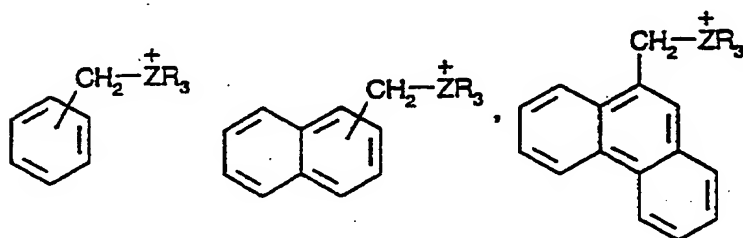
und Quantacure BTC



der Firma International Bio-Synthetics.

Weitere interessante quaternäre Ammoniumverbindungen sind z. B. Trimethylcetylammmonium oder Cetylpyridinium.

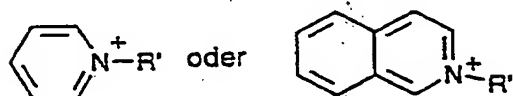
Als positive Gegenionen G^+ in der Verbindung der Formel I sind z. B. auch folgende Ionen einzusetzen:



worin Z für P, S oder N steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.



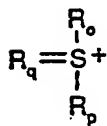
(beschrieben von Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130) oder wie z. B.



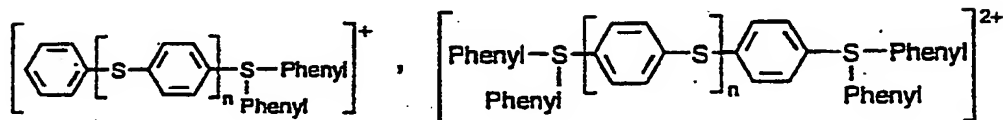
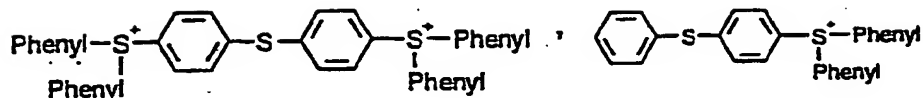
mit $R' =$ unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 7 70221). Bei diesen Verbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

Als positive Gegenionen G^+ zum Borat sind auch weitere Oniumionen, wie z. B. Iodonium- oder Sulfoniumionen einsetzbar.

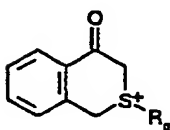
Beispiele für solche Gegenionen zum Borat sind Reste der Formel



wie sie z. B. in der EP-A 555058 und der EP-A 690074 beschrieben sind. Außerdem interessant als Gegenionen sind



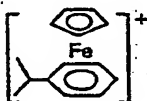
Weiterhin geeignete Gegenionen für die erfindungsgemäßen Borate sind Kationen der Formel



worin R_g für einen Alkylrest, insbesondere Ethyl, oder Benzyl steht und der aromatische Ring weitere Substituenten tragen kann.

Weitere geeignete Gegenionen sind Haloniumiumionen, insbesondere Diaryliodoniumionen, wie z. B. in der EP-A 334056 und der EP-A 562897 beschrieben.

Geeignet sind aber auch Kationen von Ferroceniumsalzen, wie z. B. in der EP-A 94915 und der EP-A 109851 beschrieben, beispielsweise



Weitere geeignete "Onium"-Kationen, wie Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Iodonium, Selenium, Arsonium, Tellonium, Bismuthonium sind z. B. in der japanischen Patentanmeldung Hei 6 266102 beschrieben.

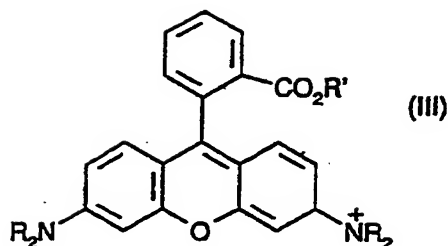
Beispiele für kationische Übergangsmetallkomplex-Verbindungen, welche als Gegenion geeignet sind, sind im US Patent 4,954,414 beschrieben. Besonders interessant sind Bis(2,2'-bipyridin)(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium, Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-eisen, Tris(2,2'-terpyridin)-ruthenium, Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium und Bis(2,2'-bipyridin)(5-chloro-1,10-phenanthrolin)-ruthenium.

Als Gegenion geeignete Farbstoffe sind beispielsweise Kationen von Triarylmethanen, z. B. Malachit Grün, Indolinen, Thiazinen, z. B. Methylen Blau, Xanthonen, Thioxanthonen, Oxazinen, Acridinen, Cyaninen, Rhodaminen, Phenazinen, z. B. Safranin.

Auch Farbstoffe mit Säuregruppen, wie z. B. Methylrot, Ethylorange, Methylorange, Acidyellow, Rosolic Acid, Phenol Rot, Fluorescein, Rose Bengal, Thymolphthalein Monophosphorsäure, Auramine O, Cresyl Violet, Rhodamine B, Brilliant Grün oder Variamine Blau, sind geeignet.

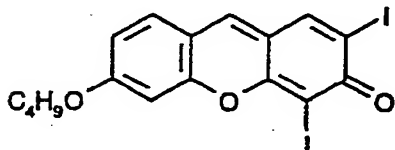
Wenn die Verbindungen der Formel I als Gegenion keinen Farbstoff enthalten und gleichzeitig das entsprechende Borat nicht ausreichend absorptionsfähig ist, so ist es zweckmäßig für den Photopolymerisationsprozeß der Zusammensetzung mindestens einen Coinitiator bzw. Elektronenakzeptor (d) zuzugeben. Der Begriff Coinitiator steht in dieser Anmeldung z. B. auch für Sensibilisatoren (= Energieüberträger), wie z. B. Thioxanthone, Farbstoffe oder Reaktionsbeschleuniger, wie z. B. Amine, Thiole usw. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Farbstoffe. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z. B. im US Patent 5,151,520 beschrieben. Es sind beispielsweise Triarylmethane, z. B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z. B. Methylen Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z. B. Safranin. Als Coinitiator können auch die oben beschriebenen Übergangsmetallkomplex-Verbindungen oder Oniumionenverbindungen verwendet werden. Es können kationische, neutrale oder anionische Farbstoffe als Coinitiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders geeignete kationische Farbstoffe sind Malachit Grün, Methylen Blau, Safranin O, Rhodamine der Formel III

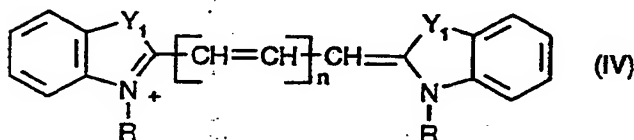


worin R und R' für Alkyl- oder Arylreste stehen, z. B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violamin R, außerdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

Andere geeignete Farbstoffe sind Fluorone, wie sie z. B. von Neckers et al. in J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem., 1995, 33, 1691–1703 beschrieben sind. Besonders interessant ist

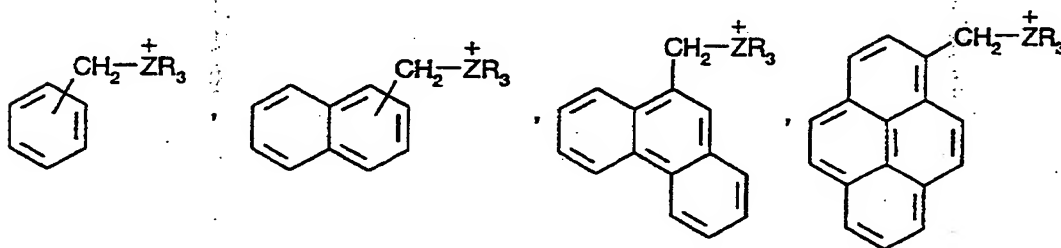


Beispiele für weitere geeignete Farbstoffe sind Cyanine der Formel IV



worin R = Alkyl; n = 0, 1, 2, 3 oder 4 und Y₁ = CH=CH, N-CH₃, C(CH₃)₂, O, S oder Se bedeutet. Bevorzugt sind Cyanine, worin Y₁ in Formel IV C(CH₃)₂ oder S ist.

Außerdem sind folgende Farbstoffverbindungen als Coinitiatoren geeignet:



worin

Z für P, S oder N steht und R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formeln, worin ZR₃ für N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃ oder P(C₆H₅)₃ steht.

Ebenfalls geeignet sind Verbindungen wie z. B.



wie sie z. B. von Yagci et al. in J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 und Polymer 1993, 34(6), 1130 beschrieben sind. Geeignet sind auch Verbindungen wie z. B.



mit R' = unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder Phenacyl (beschrieben in JP-A Hei 770221). Bei diesen

Verbindungen können die aromatischen Ringe im Pyridinium auch substituiert sein.

Andere geeignete Farbstoffe sind beispielsweise dem US Patent 4,902,604 zu entnehmen. Es handelt sich um Azulen-Farbstoffe. Insbesondere interessant als Cointiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die in den Spalten 10 und 11 dieses Patenten in der Tabelle angegebenen Verbindungen 1—18.

Weitere geeignete Farbstoffe sind z. B. Merocyanin-Farbstoffe, wie sie im US Patent 4,950,581 von Spalte 6, Zeile 20 bis Spalte 9, Zeile 57 beschrieben sind.

Als Cointiatoren für die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Photoinitiatoren können auch Coumarin-Verbindungen verwendet werden. Beispiele dafür sind im US Patent 4,950,581 in den Spalten 11, Zeile 20 bis Spalte 12, Zeile 42 angegeben.

Andere geeignete Cointiatoren sind Xanthone oder Thioxanthone wie sie z. B. im US Patent 4,950,581, Spalte 12, Zeile 44 bis Spalte 13, Zeile 15 beschrieben sind.

Es können als Cointiatoren beispielsweise auch anionische Farbstoff-Verbindungen eingesetzt werden. So sind z. B. auch Rose Bengal, Eosin oder Fluorescein als Cointiatoren geeignet. Weitere geeignete Farbstoffe, wie z. B. aus der Triarylmethan- oder Azo-Klasse, sind z. B. im US Patent 5,143,818 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind auch z. B. Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Pyronin- oder Porphyrin-Farbstoffe oder UV-Absorber. Das sind z. B. Thioxanthonderivate, Coumarine, Benzophenon, Benzophenonderivate oder Hexaarylhisimidazolderivate.

Geeignete Hexaarylhisimidazolderivate sind z. B. in den US Patenten 3,784,557, 4,252,887, 4,311,783, 4,459,349, 4,410,621 und 4,622,286 beschrieben. Insbesondere interessant sind 2-o-chlorophenyl-substituierte Derivate wie z. B. 2,2'-bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-bisimidazol. Andere in diesem Zusammenhang geeignete UV-Absorber sind z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Anthracen oder Pyren, sowie die in der EP-A-137 452, der DE-A-27 18 254 und der DE-A-22 43 621 beschriebenen Triazine. Weitere geeignete Triazine sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 14, Zeile 60 bis Spalte 18, Zeile 44 zu entnehmen. Insbesondere interessant sind Trihalogenmethyltriazine, wie z. B. 2,4-Bis(trichloromethyl)-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin.

Die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma\sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten R_2 , R_3 und R_4 der Photoinitiatoren der Formel I in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen muß zwischen +0.36 und +2.58 liegen. Das bedeutet, daß Werte, welche größer als +0.36 und gleichzeitig kleiner als +2.58 sind, vorliegen müssen. Verbindungen mit den Werten +0.36 und +2.58 sind inaktiv in säurebildende Gruppen enthaltenden Substraten.

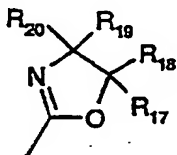
Die Summe der σ -Konstanten der erfindungsgemäßen Verbindungen liegt zwischen +0.36 und +2.58, z. B. 0.39 und +2.52, +0.42 und +2.49, oder +0.48 und +2.43, beispielsweise +0.54 und +2.37 oder +0.60 und +2.31, insbesondere zwischen +0.69 und +2.04.

σ -Konstanten wurden von Hammett vorgeschlagen, um den Effekt eines Substituenten X auf die Dissoziation der korrespondierenden Benzoesäure $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ zu quantifizieren. Die σ -Konstanten werden durch die folgende Gleichung definiert: $\log k/k_0 = \sigma \rho$, k_0 ist die Gleichgewichtskonstante für $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, mit $X = \text{H}$ (also Benzoesäure), k ist die Konstante für $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. ρ ist eine reaktionsspezifische Konstante für eine Reaktion unter bestimmten Bedingungen. Offensichtlich hat ρ den Wert 1 für die Dissoziation von Benzoesäure. Wasserstoff ist die ρ -Konstante 0.00 zugewiesen, während Elektronendonorguppen, die die Dissoziation einer substituierten Benzoesäure erschweren, negative σ -Konstantenwerte erhalten. Elektronenziehende Gruppen, die die Säurestärke der substituierten Benzoesäure erhöhen, haben positive Werte der σ -Konstanten. Die Größenordnung der Werte der σ -Konstanten ist abhängig von Feld- und Resonanzeffekten des jeweiligen Substituenten. Vergleiche dazu J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985, Seite 242—250. Die Hammett Gleichung ist für eine Vielzahl von Reaktionen unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen gültig (Jaffé, Chem. Rev. 1953, 53, 191—261). Little et al. bestimmten (J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 1376) beispielsweise die Hammett σ -Konstanten von Substituenten an Phenylferrocenen. Faktoren, die die Oxidation solcher Ferrocen-Derivate beeinflussen, spielen auch eine Rolle bei der Betrachtung von Borat-Photoinitiatoren, weil die Produktion von initiiierenden Radikalen durch Oxidation des Borats erfolgt. Little et al. zeigen auch eine gute Korrelation zwischen den gemessenen Oxidationspotentialen der Ferrocen-Derivate und den σ -Konstanten für meta und para-Substituenten (σ_m , σ_p) aus Tabellenwerten auf. Außerdem wird von Little et al. eine gute Verbindung zwischen diesen Werten und den entsprechenden Konstanten für ortho-Substituenten (σ_o) hergestellt. Charton stellt im Can. J. Chem. Vol. 38, 1960, 2493—2499 fest, daß die o- und p-Werte für die Substituenten sehr ähnlich sind. Im Falle, daß in den von Little veröffentlichten Tabellen und den weiter unten aufgeführten Tabellen keine Werte für o-Substituenten angegeben sind, können die entsprechenden Werte für die p-Substituenten verwendet werden. Werte für σ_o , σ_m und σ_p für übliche Substituenten sind beispielsweise Tabellen in den oben angeführten Publikationen zu entnehmen oder auch von C. Gardner Swain et al. in J. Amer. Chem. Soc. 1968 4328—4337 angegeben. Eine ausführliche Liste ist außerdem von O. Exner in Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances, Plenum, New York, 1978, 439—540 wiedergegeben. Für Substituenten, die in diesen Listen nicht aufgeführt sind, lassen sich die Werte der jeweiligen σ -Konstanten durch Messung der Oxidationspotentiale (wie von Little et al. im oben angeführten Artikel beschrieben) oder der Bestimmung der Säurestärke der entsprechenden Benzoesäuren bestimmen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 C_1 — C_{20} -Alkyl, C_3 — C_{12} -Cycloalkyl, C_2 — C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1 — C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1 — C_3 -alkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 — C_{12} -Alkyl substituiert sind, bedeutet.

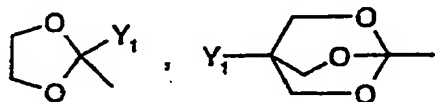
Interessant sind auch Verbindungen der Formel I, worin R_1 C_1 — C_{12} -Alkyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Naphthylmethyl ist.

Außerdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_6 , NR_8R_9 oder Fluor substituiertem C_1 — C_6 -Alkyl oder OR_6 , NR_8R_9 , $\text{BR}_{13}\text{R}_{14}$, $\text{R}_7\text{S}(\text{O})_p$, $\text{R}_7\text{S}(\text{O})_2\text{O}$ oder

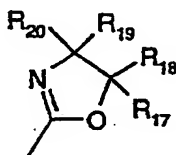


substituiert sind.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 – C_{12} -Alkyl, Trifluoromethyl,



OR_6 , NR_8R_9 , Halogen, $BR_{13}R_{14}$, $R_7S(O)_p$, $R_7S(O)_2O$ oder

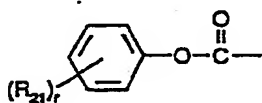


substituiert sind; Y_1 C_1 – C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeutet; R_6 C_1 – C_{12} -Alkyl, Trifluoromethyl, mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet; R_7 C_4 – C_{12} -tert-Alkyl, Trifluoromethyl oder mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl darstellt; R_8 und R_9 C_1 – C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 – C_6 -Alkyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholino-Ring bilden; R_{13} und R_{14} für Phenyl, welches ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiert ist stehen; R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiertes C_1 – C_{12} -Alkyl oder mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl darstellen.

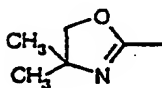
Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_2 , R_3 und R_4 in der Formel I gleich sind.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin G ein Farbstoff- oder Metallkomplex-, Sulfonium-, Sulfoxonium- oder Iodonium-Kation ist oder G für eine UV-Absorber-Verbindung, die Kationen bilden kann, steht, oder G für ein Metallkation der Gruppe I des Periodensystems steht, oder G ein Kation MY^+ darstellt, wobei M ein Metall der II Gruppe des Periodensystems darstellt und Y für Alkoxy oder Halogen steht, oder G ein Ammonium- oder Phosphoniumsalz ist.

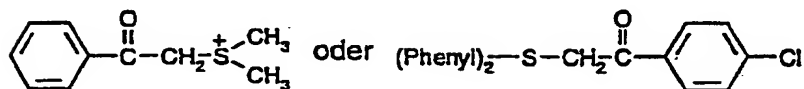
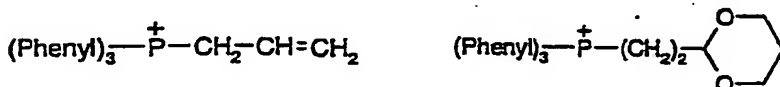
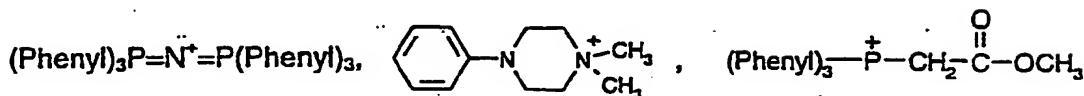
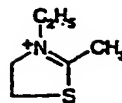
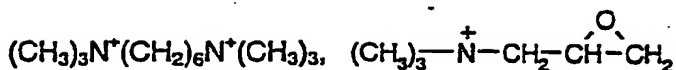
Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 für C_1 – C_6 -Alkyl steht, R_2 , R_3 und R_4 gleich sind und Phenyl, welches mit Phenoxy, $R_8R_9NS(O)_2$, NR_8R_9CO ,



Fluor, Brom, Chlor, mit halogen-substituiertem C_1 – C_4 -Alkyl oder

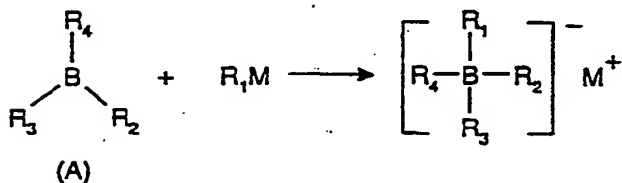


substituiert ist, bedeuten; R_8 und R_9 C_1 – C_4 -Alkyl sind; R_{21} C_1 – C_4 -Alkyl bedeutet; r für die Zahl 3 steht; und G Ammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, Tetradecylammonium, Trimethyl-n-cetylammmonium, Cetylpyridinium, Methyl-2-chloropyridinium, Trimethyl-hydroxymethylammonium, Triethyl-3-bromopropyl-ammonium, Triphenylsulfonium, Diphenyliodonium, Cyanin-Kation, Methylen Blau-Kation, Safranin O-Kation, 3,4-Dimethyl-2-(2-hydroxy-3-trimethylaminopropoxy)-thioxanthon-Kation,



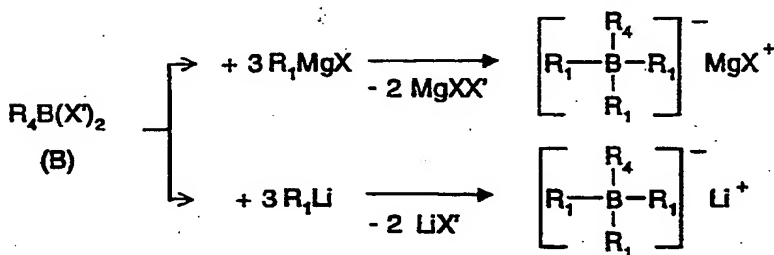
ist.

Die Verbindungen der Formel I können z. B. durch Umsetzung von Triorganylboranen (A) mit metallorganischen Reagenzien, wie z. B. Alkylolithiumverbindungen oder Grignard-Reagenzien, erhalten werden:



M ist z. B. ein Alkalimetall, wie Li oder Na, oder MgX , wobei X für ein Halogenatom, insbesondere Br, steht.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist beispielsweise die Reaktion von Alkyldihalogenboranen bzw. Alkyl-di(alkoxy)boranen oder Alkyl-di(aryloxy)boranen (B) mit metallorganischen Verbindungen wie z. B. Grignardreagenzien oder Lithiumorganylverbindungen:



X steht für Halogen, insbesondere Br, X' bedeutet Halogen, Alkoxy oder Aryloxy. Die Bedeutungen der anderen Reste sind wie oben angegeben.

Für den Fall, daß G in der oben angegebenen Formel I für einen anderen positiven Rest als Lithium oder Magnesium steht, können diese Verbindungen z. B. durch Kationenaustauschreaktionen erhalten werden.

Die Reaktionsbedingungen beim Arbeiten mit metallorganischen Reagentien sind dem Fachmann im allgemeinen geläufig. So erfolgt die Umsetzung zweckmäßigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether oder aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Hexan.

Als metallorganische Reagenzien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyborate kommen beispielsweise die Lithiumverbindungen der entsprechenden aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffreste in Frage. Die Herstellung von Grignard Reagentien ist dem Fachmann geläufig und in Lehrbüchern und sonstigen Publikationen vielfältig beschrieben.

Die Reaktion mit dem metallorganischen Reagenz wird zweckmäßigerweise unter Luftausschluß in einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoff, durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Kühlung auf 0°C oder darunter und anschließend Erwärmen bis auf Raumtemperatur ausgeführt.

Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmischung zu rühren. Die Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden, wie z. B. Chromatographie, Umkristallisation

usw.

Enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Farbstoff-Rest, so werden diese Verbindungen durch Kationenaustausch-Reaktion eines entsprechenden Borat-Salzes mit einem Farbstoff hergestellt. Die zum Austausch geeigneten Boratsalze sind z. B. die Lithium-, Magnesium-, Natrium-, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalze.

Enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Kation einen Übergangsmetallkomplex, so werden diese Verbindungen analog zur im US Patent 4,954,414, Spalte 7, Abschnitt 2 beschriebenen Methode hergestellt.

Die Herstellung einiger Triorganylboranen (A) ist z. B. von Wittig et al. in Chem. Ber. 1955, 88, 962 veröffentlicht worden.

Der Zugang zu einigen Alkyldihalogenboranen (B) ist z. B. von Brown et al. in JACS 1977, 99, 7097 und im US Patent 3,083,288 dargestellt worden. Auch Mikailov et al. in Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405, sowie Tuchagues et al. in Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160 beschreiben die Herstellung solcher Verbindungen. Die Alkyldialkoxy- und Alkyldiaryloxyborane können nach verschiedenen publizierten Vorschriften hergestellt werden, z. B. Brown et al. Organometallics 1983, 2, 1316; Brown et al. Organometallics 1992, 11, 3094; Brown et al. J. Org. Chem. 1980, 2, 1316.

Die als Edukte für die erfindungsgemäßen Verbindungen benötigten Borane können beispielsweise entsprechend einer der vorstehend genannten veröffentlichten Methoden erhalten werden.

Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von sauren Zusammensetzungen enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und mindestens eine saure Gruppe, wobei die saure Gruppe auch in der ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten sein kann, verwendet werden.

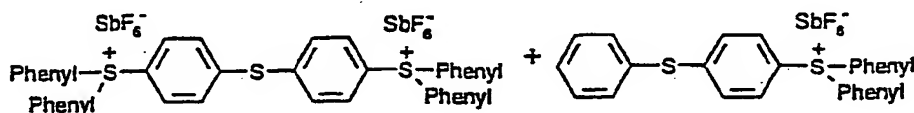
Diese Verwendung kann auch in Kombination mit anderen Photoinitiatoren Coinitiatoren und/oder anderen Additiven erfolgen.

Als Zusätze können z. B. Coinitiatoren bzw. Elektronenakzeptoren verwendet werden. Geeignete Coinitiatoren sind z. B. Benzopteridinedione (beschrieben in JP Hei 02113002), substituierte Benzophenone (z. B. Michler's Keton, Quantacure ABQ, Quantacure BPQ und Quantacure BTC der Firma International Biosynthetics), Trichlormethyltriazine (beschrieben in JP Hei 01033548), Metallkomplexe (beschrieben in JP Hei 04261405), Porphyrine (beschrieben in JP Hei 06 202548 und JP Hei 06195014), Coumarine und Ketocoumarine (beschrieben in US 4,950,581 und JP Hei 06175557), p-Aminophenyl-Verbindungen (beschrieben in EP-A 475153), Xanthene (beschrieben in JP Hei 06175566) oder Pyrylium-, Thiopyrylium- und Selenopyrylium Farbstoffe (beschrieben in JP Hei 06 175563).

Als Zusätze geeignet sind auch leicht reduzierbare Verbindungen. Unter leicht reduzierbarer Verbindung sind in diesem Zusammenhang auch Verbindungen wie sie im US Patent 4,950, 581 beschrieben sind zu verstehen, beispielsweise auch Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, organische Peroxide, Verbindungen mit Kohlenstoff-Halogenid Bindungen (Trichlormethyltriazine), heterocyclische Schwefelverbindungen und andere Photoinitiatoren (α -Aminoketone). Andere Additive sind z. B. Heterocyklen wie sie in den Patenten und Patentanmeldungen US 5,168,032, JP 02244050, JP 02054268, JP 01 017048 und DE 3 83 308 beschrieben sind.

Weitere Additive sind z. B. aromatische Imine, beschrieben in US 5,079,126 und US 5,200,292 (z. B. Iminochinondiazide), Thiole, beschrieben in US 4,937,159 und Thiole und N,N-Dialkylaniline, beschrieben in US 4,874,685. Es können auch mehrere der aufgeführten Elektronenakzeptoren und Additive kombiniert eingesetzt werden.

Wie schon erwähnt, ist die Kombination der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Coinitiatoren, z. B. auch solchen, welche als Sensibilisatoren (= Energieüberträger) wirken, vorteilhaft. Dabei sind auch insbesondere Kombinationen mit mehreren verschiedenen Sensibilisatoren, wie z. B. Mischungen der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Coumarinen oder Farbstoffen, sehr effektiv. Bevorzugte "Onium"-Salze in diesen Mischungen sind Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat oder entsprechende andere Anionen dieser Verbindungen, wie z. B. die Halogenide; aber auch Sulfoniumsalze, wie z. B. Triarylsulfoniumsalze (Cyracure® UVI 6990, Cyracure® UVI-6974 von Union Carbide; Degacure® KI 85 von Degussa oder SP-150 und SP-170 von Asahi Denka). Bevorzugt ist beispielsweise eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodoniumhexafluorophosphat und Isopropylthioxanthon, sowie eine Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit

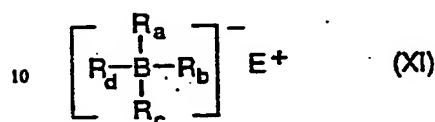


(=Cyracure® UVI-6974) und Isopropylthioxanthon.

Besonders vorteilhaft ist es jedoch auch, den oben erwähnten Mischungen noch einen weiteren Photoinitiator von α -Aminoketon-Typ zuzusetzen. So sind beispielsweise Mischungen aus den erfindungsgemäßen Boraten mit "Onium"-Salzen und Thioxanthonen oder Farbstoffen und α -Aminoketonen sehr effektiv. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Mischung der erfindungsgemäßen Boratverbindungen mit Diphenyliodonium-hexafluorophosphat oder (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluorophosphat, Isopropylthioxanthon und (4-Methylthiobenzoyl)-methyl-1-morpholino-ethan. Als Boratverbindung ist in diesen Mischungen Tetramethylammonium-hexyl-tris(m-fluorphenyl)borat besonderes geeignet.

Erfindungsgemäß ist auch eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a), (b) und (c) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon und eine Oniumverbindung. Weiterhin ist Erfindungsgegenstand eine solche Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a), (b) und (c) mindestens eine Verbindung der Formel XI



worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1 – C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1 – C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, C_2 – C_8 -Alkinyl, C_2 – C_8 -Alkenyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, und gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Reste unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_6 , NR_8R_9 oder Halogen substituiertem C_1 – C_{12} -Alkyl, OR_6 , $R_7S(O)_p$, $R_7S(O)_2O$, $R_8R_9NS(O)_2$, $N R_8R_9$, NR_8R_9CO , $SiR_{10}R_{11}$, R_{12} , $BR_{13}R_{14}$, Halogen oder $R_{15}R_{16}P(O)_q$ substituiert sind;

R_6 und R_7 unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C_1 – C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1 – C_{12} -Alkyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen 6-gliedrigen aliphatischen Ring bilden, der außerdem als weiteres Heteroatom Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann;

p für eine Zahl von 0 bis 2 steht;

q 0 oder 1 darstellt; und

E für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

Die Bedeutungen der Reste C_1 – C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, anderer aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1 – C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, C_2 – C_8 -Alkenyl, C_2 – C_8 -Alkinyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Rest und Rest, welcher positive Ionen bilden kann, sowie für R_6 – R_{16} sind wie oben für Formel I angegeben.

Außerdem erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Borat der Formel I und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel I sein kann. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyanin- und Pyryliumfarbstoffe.

Die ungesättigten Verbindungen, die als Komponente (a) in Frage kommen, können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylderivate wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacylat oder -tetraacylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Iso-pren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für

aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:
Trimethylolpropantriacyrlat, Trimethyloethantriacyrlat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylen glykoldimethacrylat, Triethylen glykoldimethacrylat, Tetraethylen glykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrlat, Pentaerythrittriacyrlat, Pentaerythrittetraacyrlat, Dipentaerythritdiacyrlat, Dipentaerythritdiacyrlat, Dipentaerythritpentaacyrlat, Dipentaerythrithexaacyrlat, Tripentaerythritoctaacyrlat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritditaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylen glykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandiolditaconat, Sorbitriacyrlat, Sorbittetraacyrlat, Pentaerythritmodifiziert-triacyrlat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrlat, Sorbithexaacyrlat, Oligoesteracyrlate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacyrlat, 1,4-Cyclohexandiacyrlat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylen glykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[β -Hydroxyethoxyethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von länger-kettigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Als Komponente (b) kommen Verbindungen in Frage, die eine Säure sind oder eine saure Gruppe tragen oder als Ligand oder Gegenion gebunden sind und in der Formulierung spezifische, für die Endeneigenschaften wichtige Funktionen übernehmen.

Es sind dies alle organischen und anorganischen Brönsted-Säuren wie z. B. Kohlensäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure phosphorige Säure, Phosphorsäure, Poly- und Metaphosphorsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure, Aminosäuren usw., sowie Derivate dieser Säuren, die noch sauren Charakter haben. Bei den Verbindungen mit sauren Gruppen handelt es sich um organische oder anorganische Moleküle, an welche Derivate der oben genannten Brönsted-Säuren gebunden sind.

Dabei kann es sich um Monomere handeln, wie z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Phthalsäure sowie deren Anhydride, aber auch ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Weiterhin sind Oligomere und Polymere mit sauren Gruppen gemeint, die sowohl ungesättigt als auch gesättigt sein können und entweder an der Polymerisationsreaktion teilnehmen oder als filmbildende Bindemittel eingesetzt werden. Die Poly- und Oligomere können dabei einfach substituiert sein, was oft durch Termination mit einem säurehaltigen Abbruchreagenz erreicht wird, aber auch mehrfach substituiert sein, was durch Copolymerisation von säuremodifizierten Monomeren mit unmodifizierten Monomeren erreicht wird. Einen weitere Möglichkeit zur Einführung von Säuregruppen in ein Oligo- oder Polymer stellt die polymeranaloge Umsetzung mit säurefunktionalisierten Reagenzien dar. Bei den säuremodifizierten Oligo- und Polymeren handelt es sich insbesondere um carbonsäure- und sulfonsäuremodifizierte Polyester, Polyacrylate, Polyamide, Polyurethane,

Polyole, Polyether, Polyepoxide, Alkydharze, Polybutadiene, Polyisoprene, Polystyrole, Polyimide, Cellulose, Celluloseester, chlorierte Polyolefine, Polyvinylbutyral, Polyallylether, Polyvinylether, Polycarbonate, Polyacrylnitril, Polyisocyanate, Melaminharze sowie die Copolymeren aus den Monomerbausteinen der aufgeführten Polymeren.

Weitere Verbindungen mit Säuregruppen, welche als Komponente (b) in Frage kommen, sind Farbstoffe wie z. B. Methyrot Hydrochlorid, Ethylorange, Methylorange, Acidyellow, Rosolic Acid, Phenol Rot, Fluorescein, Rose Bengal, Thymolphthalein Monophosphorsäure, Auramine O, Cresyl Violet, Rhodamine B, Brilliant Grün oder Variamine Blau. Die Komponente (b) kann ebenfalls aus Pigmenten, Füllstoffen oder anderen anorganischen Hilfsmitteln (wie z. B. Filtrierhilfsmitteln, Entschäumern, Mattierungsmitteln, Netzmitteln, Mitteln zur Erhöhung der Kratzfestigkeit oder Verbesserung der Reibungseigenschaften, Antiabsetzmitteln, Emulgatoren, Fungiziden und Bioziden) mit sauren Gruppen bestehen. Beispiele für Pigmente mit sauren Gruppen sind sulfonierte und phosphatierte Phtahlocyanine, Diketopyrrolopyrrole wie z. B. Irgazin DPP Rot BL, Indanthrone wie z. B. Irgazin Blau A3RN und Chinakridone wie z. B. Chinquasia Rot Y859. Zu den Füllstoffen und Hilfsmitteln gehören zum Beispiel saure Kieselgele, BaSO_4 , CaSO_4 , Bleicherden (z. B. Prolit, Tonsil Optimum), Kieselsäure, Kieselsäure, Kaoline, Siliciumdioxid, Bentonite, Aluminiumtriphosphat etc. Auch Korrosionsschutzmittel welche saure Gruppen enthalten; kommen als Komponente (b) in Frage. Als Beispiele wären Phosphate und Sulfate zu nennen. Es werden auch organische Korrosionsschutzmittel eingesetzt, die auf Carbonsäuren basieren wie zum Beispiel Irgacor 252. Weiterhin sind unter der Komponente (b) Substanzen zu verstehen, die die rheologischen Eigenschaften der Formulierung verändern, dazu zählen unter anderem Verdickungsmittel und Fließhilfsmittel. Meist werden saure organische Polymere eingesetzt wie sie oben bereits beschrieben wurden, wobei jedoch nun auch verzweigte und vernetzte Polymere als Verdicker eingesetzt werden. Kugelförmige Polymerisate wie z. B. Microgele kommen dagegen als Fließverbesserer in die Formulierung. Desgleichen werden modifizierte Füllstoffe oder Pigmente zu diesem Zweck eingesetzt und als Beispiele sind Aerosile und Kieselsäuren zu nennen.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wäßrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2000000, bevorzugt 10000–1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly-(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyrol, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin der Cointiator (d) ein Farbstoff oder ein UV-Absorber ist.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen mit Cyanin-, Merocyanin-, Anthrachinon-, Azo-, Diazo-, Acridin-, Coumarin-, Phenazin-, Phenoxazin-, Phenothiazin-, Rhodamin-, Xanthon-, Triphenylmethan-, oder Xanthenderivat als Farbstoff.

Insbesondere bevorzugt sind Cyanine der Formel IV, worin $n = 1-4$, $Y = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ oder S und R = C_1-C_{10} -Alkyl ist.

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin der Farbstoff Cresyl Violet, Patent Blau, Brilliant Blau, Safranin O, Fluorescein, Rhodamin B, Pyronin G4, Azure A, Lissamin Green, Ethylorange oder Methylen Blau ist.

Bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin der UV-Absorber ein Thioxanthonderivat, ein Coumarin, Benzophenon, ein Benzophenonderivat oder ein Hexaarylhisimidazolderivat ist.

Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator (c) verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupfer-naphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z. B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluß des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen

werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Amin(en) (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxy-phenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylen glycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
8. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisododecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2',4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isododecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-diox-

phosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A-339 841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide oder Phosphine, wie in der EP-A-438 123 und GB 2 180 358 beschrieben.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von weiteren Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarin-derivate sowie 3-(Aroylmethylen)thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodanin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z. B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP-A 245639 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind — je nach Verwendungszweck — optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US-A-5013768 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wäßrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage. Es werden beispielsweise polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP-A-33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C—C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP-A-41125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (c) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren der Formel I zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden oder Titanocenen.

Beispiele für besonderes geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind: 1-(4-Dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-[4(Acryloyloxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, Diphenylketon, Phenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan,

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzyl-2-dimethylamino-butanon-1-(4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, Benzildimethylketal, Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrrylphenyl)-titan, Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. (η^6 -Isopropylbenzol)(η^5 -cyclopentadien-yl)-eisen-II-hexafluorophosphat, Trime-thylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-phosphinoxid, 5
Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenyl-phosphin-oxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl-phosphinoxid. Weitere geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind dem US Patent 4,950,581 Spalte 20, Zeile 35 bis Spalte 21, Zeile 35 zu entnehmen.

Geeignet sind weiterhin Triazin-Verbindungen, wie z. B. die in der EP-A-137 452, der DE-A-27 18 254 und der DE-A-22 43 621 beschriebenen Triazine. Weitere geeignete Triazine sind dem US Patent 4,950,581, Spalte 14, Zeile 60 bis Spalte 18, Zeile 44 zu entnehmen. Insbesondere interessant sind Trihalogenmethyltriazine, wie z. B. 10
2,4-Bis(trichloromethyl)-6-(4-styrol-phenyl)-s-triazin.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren (c) in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. Peroxidverbindungen, z. B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind im US Patent 4,950,581 Spalte 19, Zeilen 17—25 beschrieben), 15
aromatische Sulfonium- oder Iodonium-Salze, wie z. B. dem US Patent 4,950,581 Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 zu entnehmen, oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. (η^6 -Isopropylbenzol)(η^5 -cyclopentadien-yl)-eisen-II-hexafluorophosphat, verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen, die neben dem Photoinitiator (c) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (c') und/oder andere Additive enthalten.

Insbesondere interessant sind solche Zusammensetzungen enthaltend als zusätzlichen Photoinitiator (c') ein 20
Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxycetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, bei-spielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weißlack, z. B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photogra-phische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfah-ren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wäßrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive 30
Klebstoffe, als Laminierharze, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schal-tungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transpa-renten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US-Patent Nr. 4,575,330 beschrie-ben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiege-lung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern. 35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymers mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die außerdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes maßgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne daß ein Lösungsmittel verwendet werden muß. 45

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach unge-sättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponen-tensysteme verwendet, wie z. B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 23 08 830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitia-toren oder photoinitiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z. B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z. B. Methylacrylamidoglycolatme-thylester) und einem erfindungsgemäßen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation 55
Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636 669 beschrieben sind. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemäßen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können 60
auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE-A-42 28 514 und der EP-A-636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weiße oder farbige Pigmente enthalten. So kann z. B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulver-lack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z. B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultraviolett und/oder sichtbarem Licht, z. B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden 65

thermisch härtbaren liegt darin, daß die Fließzeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenthärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, daß sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z. B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.—8. aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmäßiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggießverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z. B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfaßt im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 100 µm.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und in wäßrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Ätzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteillätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartige Systeme und Technologien und ihre Anwendung sind z. B. in US 5,376,459 beschrieben.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z. B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 1 µm bis ca. 100 µm.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

Der Begriff "bildmäßige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

Nach der bildmäßigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists wie es z. B. in der DE-A-40 13 358 beschrieben wird verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmäßigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet.

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind — wie schon erwähnt — auch wäßrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wäßrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

Große Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Gemische — wie oben bereits erwähnt — auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (naß oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschließend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366—370], das mit der lichterhärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch als Photohärtter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP-A-7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtingsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z. B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z. B. von P.H. Selden in *"Glasfaserverstärkte Kunststoffe"*, Seite 610, Springer Verlag Berlin — Heidelberg — New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesen Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z. B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z. B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Gießharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z. B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z. B. vom Typ TL 40W/03 oder TL 40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verbindungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird.

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird — wie oben bereits beschrieben — die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (naß oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarotbereich (ca. 20000 nm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine große Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampentypen) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäßem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich und Infrarotbereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbin-

5 dung und mindestens einer eine saure Gruppe enthaltende Verbindung, wobei die saure Gruppe auch in der ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest oder UV-Absorberrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 in Kombination mit
 10 mindestens einem Cointiator, zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarotbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird, sowie die Verwendung einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern und optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen Resistmaterialien, in photographischen Reproduktionsverfahren, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

15 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmäßig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die — oben schon erwähnte — Belichtung mittels eines Laserstrahls.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind an der Luft stabile weiße Pulver. Wie oben bereits erwähnt, sind die Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma\sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten in R_2 , R_3 und R_4 zwischen +0,36 und +2,58 beträgt. Diese Verbindungen sind säurestabil und können in sauren photopolymerisierbaren Formulierungen als Photohärter eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Boratverbindungen sind nicht nur als Initiatoren für Photopolymerisationsreaktionen einsetzbar, sondern sind ebenfalls als thermische Polymerisationsinitiatoren zu verwenden.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, sowie ein Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I eingesetzt wird.

30 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Sind bei den Bezeichnungen von Alkylresten mit mehr als drei C-Atomen keine speziellen Isomeren angegeben, so handelt es sich jeweils um die n-Isomeren.

Beispiel 1

Methode A: Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Boraten aus Triorganylboranen

Tetramethylammonium-butyl-tris(2,6-difluorophenyl)-borat

40 Zu einer Lösung von 5,0 g (0,012 mol) Tris(2,6-difluorophenyl)boran in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C 1,0 Äquivalente Butyllithium (0,012 mol) in Hexan so zugegeben, daß die Temperatur 5°C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 0,5 h gerührt. Danach wird die Mischung im Vakuum eingeeengt und der ölige Rest in 80 ml einer 4 : 1 Mischung aus Methanol und Wasser
 45 gelöst. Nach dem Abfiltrieren und Behandeln des Filtrats mit 3,95 g (0,036 mol) Tetramethylammoniumchlorid fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 3,3 g (57% d. Theorie) des Borats mit einem Schmelzpunkt von > 230°C erhalten. Der Verschiebungswert δ im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3COCD_3 beträgt -13,21 ppm.

Beispiel 2

Methode B: Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Boraten aus Alkyldihaloboranen

Tetramethylammonium-hexyl-tris(p-chlorophenyl)-borat

55 Zu einer Suspension von 0,73 g (0,03 mol) Magnesiumspäne in 10 ml THF wird ein kleiner Teil einer Lösung von 5,8 g (0,03 mol) 1-Brom-4-chlorbenzol in 30 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird solange erwärmt, bis die Grignard Reaktion einsetzt. Beim Beginn der Reaktion wird das Erwärmen eingestellt und die restliche 1-Brom-4-chlorbenzol-Lösung tropfenweise während 20 min so zugegeben, daß ein leichter Rückfluß erhalten
 60 bleibt. Nach der Zugabe wird solange erwärmt, bis das restliche Magnesium aufgebraucht ist. In einem anderen Reaktionsgefäß werden 10 ml THF langsam zu 3,2 g (0,01 mol) auf 0°C abgekühltes Hexyldibromboran-dimethylsulfid gegeben. Danach wird die Grignard-Lösung während 30 Minuten bei der gleichen Temperatur zuge-
 65 tropft und nach vollendeter Zugabe 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Mischung im Vakuum eingeeengt und der resultierende ölige Rest in 80 ml einer 4 : 1 Mischung aus Methanol und Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren und Behandeln des Filtrats mit 3,3 g (0,03 mol) Tetramethylammoniumchlorid fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2,8 g des Borats erhalten. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 1,75 g (35% d. Theorie) reines Borat mit einem Schmelz-

punkt von 154—156°C. Der Verschiebungswert δ im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_3COCD_3 beträgt $-9,87$ ppm.

Beispiel 3

Methode C

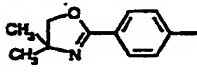
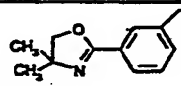
Herstellung von Hexyl-tris(3-trifluormethylphenyl)borat

Zu einer Lösung von 3,38 g (0,015 mol) 1-Brom-3-trifluormethylbenzol in 15 ml Diethylether werden bei -78°C 9,4 ml einer Lösung von Butyllithium in Hexan (1,6M, 0,015 mol) so zugegeben, daß die Temperatur von -65°C nicht überschritten wird. Nach 2,5 Stunden Rühren bei -78°C werden 0,74 g Difluorhexylboran während 5 Minuten zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und in 20 ml eines 2:1-Gemisches aus Methanol und Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit 1,1 g (0,01 mol) Ammoniumchlorid behandelt. Nach der Zugabe von 50 ml Wasser wird die Methanol/Wasser-Lösung mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 , Filtrieren und Einengen, wird ein gelbes Öl erhalten. Dieses Öl wird durch Behandeln mit heißem Hexan gereinigt. Es resultieren 0,9 g (d. h. 30% d.Theorie) der Titelverbindung als gelbes Öl. Die Verschiebungswerte für das ^1H -NMR-Spektrum sind der Tabelle 1A zu entnehmen. Die Summe der σ -Konstanten für die Titelverbindung beträgt $+1,29$.

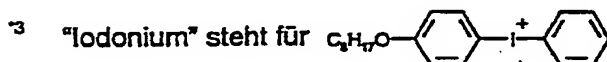
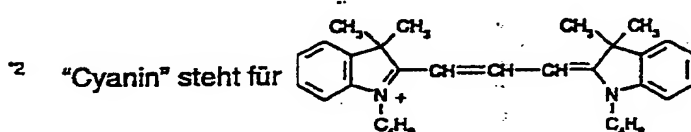
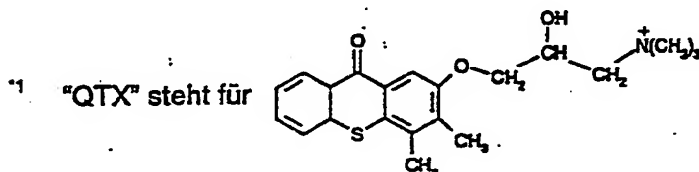
Beispiele 4—27

Die Borat-Verbindungen der Beispiele 4—27 werden analog zu den in den Beispielen 1—3 beschriebenen Methoden A, B oder C unter Verwendung der entsprechenden Borane hergestellt. Die Strukturen und physikalischen Daten der Verbindungen sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

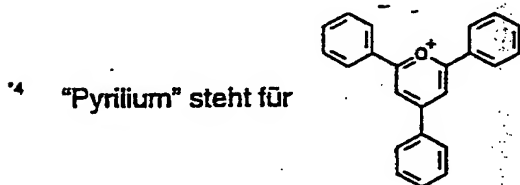
Tabelle 1 $[(R_1)_3-B-R_2]^- X^+$

Bsp.	R ₂	R ₁	X ⁺	Methode	Schmelzpunkt [°C]	$\delta^{11}\text{B-NMR}$ [ppm]	Σ_e
1	Butyl	2,6-Difluorophenyl	N(CH ₃) ₄	A	>230	-13.21	+0.72
2	Hexyl	4-Chlorophenyl	N(CH ₃) ₄	B	154-156	-9.93	+0.69
3	Hexyl	3-Trifluoromethylphenyl	NH ₄	C		****	+1.29
4 ⁷	Butyl	3-Fluorophenyl	N(CH ₃) ₄	B	117-119	-9.70	+1.02
5	Hexyl	3-Fluorophenyl	N(CH ₃) ₄	B	113-120	-4.94	+1.02
5a	Ethyl	3-Fluorophenyl	N(CH ₃) ₄	A	156-160	***	+1.02
5b	Ethyl	3-Fluorophenyl	N(C ₄ H ₉) ₄	A	78-79	***	+1.02
6	Hexyl	3-Fluorophenyl	QTX ¹¹	B	63-65	***	+1.02
7	Hexyl	3-Fluorophenyl	Cyanin ²	B	<20	***	+1.02
8	Hexyl	3,5-Difluorophenyl	N(CH ₃) ₄	B	87-88	-8.89	+2.04
9	Methyl	2-(Trifluoromethyl)phenyl	N(CH ₃) ₄	A	219-220	****	+1.62
10	Butyl	2-(Trifluoromethyl)phenyl	N(CH ₃) ₄	A	***	****	+1.62
11	Butyl		N(CH ₃) ₄	B	220-222	****	+1.02 ¹²
12	Methyl	4-Bromophenyl	N(CH ₃) ₄	A	***	****	+0.69
13	Hexyl	3-Chlorophenyl	N(CH ₃) ₄	B	104-105	-9.33	+1.11
14	Hexyl	4-Bromophenyl	N(CH ₃) ₄	B	156-159	-10.14	+0.69
15	Butyl		N(CH ₃) ₄	B	***	****	+0.93 ¹²
16	Benzyl	m-Fluorophenyl	N(CH ₃) ₄	A	223-227	-3.43	+1.02
17	Hexyl	m-Fluorophenyl	N(C ₄ H ₉) ₄	B	78-80	-4.93	+1.02
18	Hexyl	m-Fluorophenyl	N(C ₁₀ H ₂₁) ₄	B	<20	-10.27	+1.02
19	Hexyl	m-Fluorophenyl	Iodonium ¹³	B ^{3a}	<20	-4.91	+1.02
20	Hexyl	m-Fluorophenyl	Pyrylium ¹⁴	B ^{4a}	80-82	-4.92	+1.02
21	Hexyl	m-Fluorophenyl	Methylen Blau Kation	B ^{5a}	135-138	****	+1.02
22	Hexyl	m-Fluorophenyl	Safranin O Kation	B ^{6a}		-4.93	+1.02
23	Hexyl	m-Phenoxyphenyl	N(CH ₃) ₄	C	<20	-4.80	+0.75
24	Hexyl	p-(Diisopropyl-aminosulfonyl)-	N(CH ₃) ₄	C	>230	-4.79	+1.89

Bsp.	R ₂	R ₁	X ⁺	Methode	Schmelzpunkt [°C]	δ ¹¹ B-NMR [ppm]	Σ _e
		phenyl					
25	Hexyl	p-(2,6-di-t-butyl-4-methylphen-oxy-carbonyl)-phenyl	N(CH ₃) ₄	C	208-213	-3.47	+1.35
26	Hexyl	p-(Diisopropyl-aminocarbonyl)-phenyl	N(CH ₃) ₄	C	>230	-4.93	+1.05
27	Methyl	Dichlormesityl	N(CH ₃) ₄	A	155-158	-6.98	+1.53



*3a (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-tosylat



*4a hergestellt unter Verwendung von 2,4,6-Triphenylpyrriliumchlorid

*5a hergestellt unter Verwendung von Methylen Blau (Chlorid)

*6a hergestellt unter Verwendung von Safranin O (Chlorid)

*7 die Verbindung 4 wurde auch ausgehend von Butyldiisopropoxyboran nach Methode B in einer Ausbeute von 47 % hergestellt.

*** der Wert wurde nicht bestimmt

**** die Werte für das ¹H-NMR-Spektrum, gemessen in CD₃CN, sind der folgenden Tabelle 1A zu entnehmen.

** bei der Berechnung der Σ_e wurde der Wert für  verwendet.

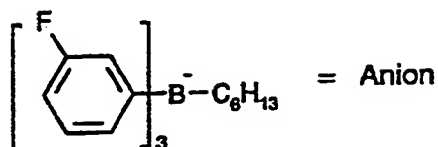
Tabelle 1A

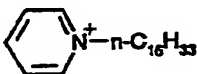
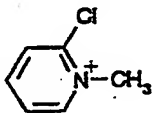
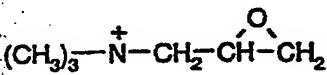
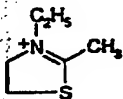
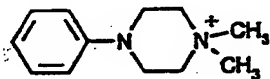
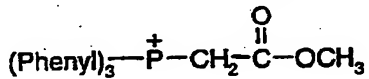
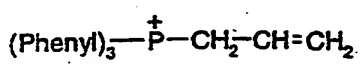
Beispiel	Verschiebung δ [ppm], Kopplungskonstante J [Hz]
3	7.55 (br s,3); 7.51 (br s,3); 7.21 (br d,6,J=5); 3.04 (s,12), 1.30-1.17 (m,6); 1.03-0.90 (m,4); 0.85 (t,3,J=6.5)
9	7.49 (dd,3,J=7.2); 7.06-6.98 (m,6); 6.92 (br m,3); 3.03 (s,12); 0.47 (br m,3)
10	7.45-7.38 (m,6); 7.12-7.01 (m,6); 3.02 (s,12); 1.27 (br m,2); 1.10-0.74 (br m,4); 0.76 (t,3,J=7)
11	7.84 (d,6,J=9); 7.44 (d,6,J=9); 3.99 (s,6); 3.39 (s,12); 1.24 (s,18); 1.24-1.10 (m,2); 0.88 (br m,4); 0.75 (t,3,J=7)
12	7.15-7.05 (br m,12); 3.29 (s,12); 0.24 (br m,3)
13	7.27 (br s,6); 7.14 (t,3,J=7.7); 6.99 (d,3,J=7.7); 3.13 (s,12), 1.51-1.29 (m,6); 1.12-0.93 (m,7)
15	7.92 (br s,3); 7.55 (br d,3,J=7.5); 7.45 (dt,3,J=8,1.5); 7.14 (t,3,J=7.5); 4.24 (s,6); 3.28 (s,12); 1.35 (s,18); 1.35-1.20 (m,2); 1.05-0.82 (m,4); 0.79 (t,3,J=7.5)
21	7.87 (d,2,J=10); 7.33 (dd,2,J=10,2); 7.18 (d,2,J=2); 7.02-6.95 (m,6); 6.89 (br d,3,J=11); 6.54 (br t,3,J=9); 3.30 (s,12); 1.25-1.19 (m,6); 0.95-0.80 (m,7)

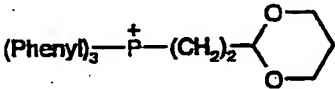
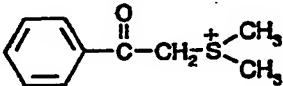
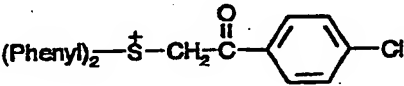
Beispiele 28—46

Die Verbindungen der Beispiele 28—46 werden analog zu der Methode B hergestellt. Der Wert $\Sigma\sigma$ beträgt für alle Verbindungen +1.02. Die Strukturen und physikalischen Daten der Verbindungen sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2



Beispiel	Kation	Schmelzpunkt [°C]	$\delta^{11}\text{B-NMR}$ [ppm]
28	$^+\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})$	++	-10.24 (CDCl_3)
29		++	-10.18 (CDCl_3)
30		80-81	-4.94 (Aceton- d_6)
31	$^+\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{OH})$	++	-4.94 (Aceton- d_6)
32	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	++	-4.95 (Aceton- d_6)
33	$^+\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3([\text{CH}_2]_3\text{Br})$	++	-4.95 (Aceton- d_6)
34		++	-4.59 (Aceton- d_6)
35		++	-4.94 (Aceton- d_6)
36	$(\text{Phenyl})_3\text{P}=\text{N}^+=\text{P}(\text{Phenyl})_3$	130-135	-4.94 (Aceton- d_6)
37		++	-4.94 (Aceton- d_6)
38	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$	++	-4.94 (Aceton- d_6)
39		++	-4.93 (Aceton- d_6)
40		++	-4.91 (Aceton- d_6)

Beispiel	Kation	Schmelzpunkt [°C]	δ ^{11}B -NMR [ppm]
41		++	-4.92 (Aceton-d ₆)
42	(Phenyl) ₃ S ⁺	48-50	-4.94 (Aceton-d ₆)
43		++	-4.94 (Aceton-d ₆)
44	(Phenyl)-I ⁺ -(Phenyl)	92-95	-4.93 (Aceton-d ₆)
45		++	-4.94 (Aceton-d ₆)

++ der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar, da es sich um ein Öl oder Harz handelt

Beispiel 46

Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Zu einer photohärtbaren Zusammensetzung aus

45.1 g *Scripset 540 (Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer; Monsanto)

48.3 g Trimethylolpropantriacyrat

6.6 g Polyethylenglycoldiacrylat

150.0 g Aceton

werden jeweils 0.4% der jeweiligen Photoiniatorverbindung und 0.3% Quantacure QTX (entspricht der oben angegebenen Formel mit Chlorid als Gegenion) gegeben. Das Gemisch wird 1–2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um den Photoiniator zu lösen. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden auf 300 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch 5-minütiges Trocknen bei Raumtemperatur und anschließende Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie aufgebracht und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 4kW Xenon Lampe im Abstand von 30 cm 40 Sekunden lang belichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad mit einer 0.85%igen wäßrigen Lösung Natriumcarbonat entwickelt und anschließend bei 40°C 5 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2a–2c wiedergegeben.

Tabelle 2a

Borat aus Beispiel	Anzahl der gehärteten Stufen
1	9
2	7
14	6
4	11
5	11
8	8
9	9
11	6

Tabelle 2b

Borat aus Beispiel	Anzahl der gehärteten Stufen
13	10
27	7

Tabelle 2c

Borat aus Beispiel	Anzahl der gehärteten Stufen
17	7
23	7
26	12

Beispiel 47

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0.4% Boratverbindung und 0.3% Quantacure QTX, 0.3% der Verbindung aus Beispiel 6, die den QTX-Rest als Kation enthält, verwendet werden. Die Anzahl der gehärteten Stufen ist 10.

Beispiel 48

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0.4% Boratverbindung und 0.3% Quantacure QTX, 0.3% der Verbindung aus Beispiel 7, die einen Cyanin-Rest als Kation enthält, verwendet werden. Die Anzahl der gehärteten Stufen ist 12.

Beispiel 49

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0.4% Boratverbindung und 0.3% Quantacure QTX 0.4% der Verbindung aus Beispiel 5 und 0.3% eines Farbstoffes, eingesetzt werden. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in den Tabellen 3 bis 3c aufgelistet.

10

15

20

25

30

35

40

45

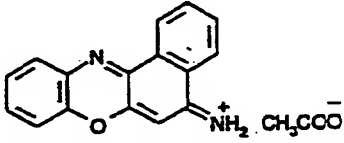
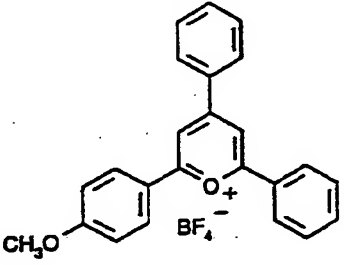
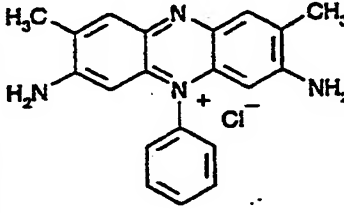
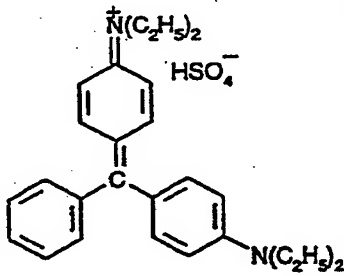
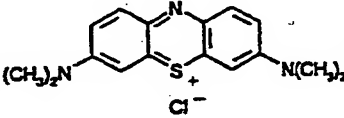
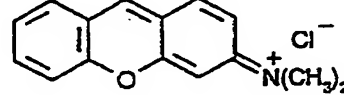
50

55

60

65

Tabelle 3

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
 Cresyl Violet	15	b
 CH ₃ O	16	b
 Safranin O	16	
 Brilliant Green	12	
 Methylene Blue	12	b
 Pyronin GY	15	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

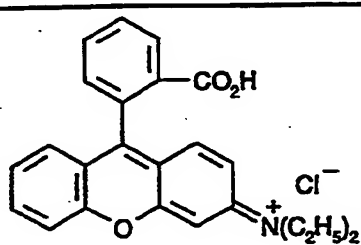
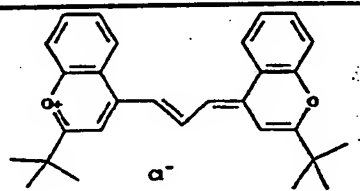
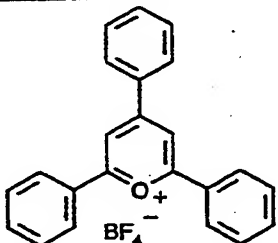
Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
 Rhodamine B	17	-

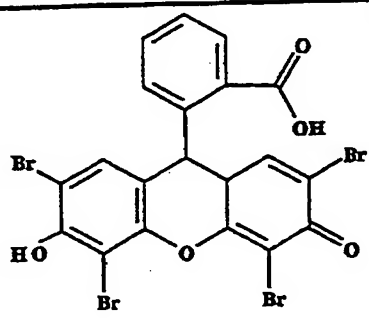
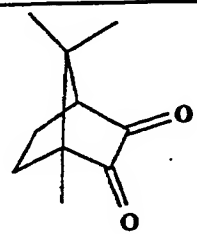
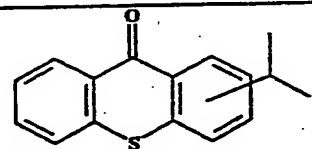
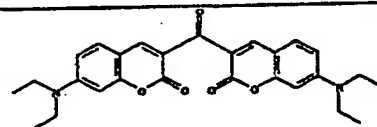
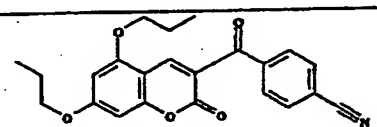
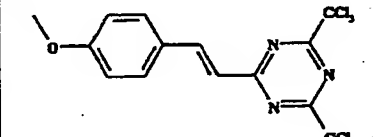
Tabelle 3a

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
 α^-	15	b
 BF_4^-	17	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 3b

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
 Eosin	14	b
 Camphorquinone	6	-
 Quantacure ITX	5	-
	12	-
	12	-
	12	-

5

10

15

20

25

30

35

40

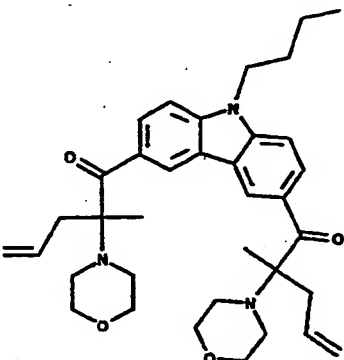
45

50

55

60

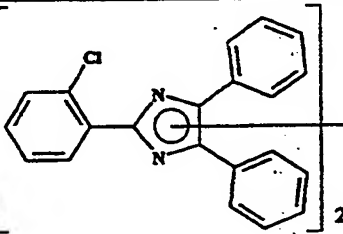
65

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
	12	-

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 3c

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen
 o-chloro- hexaaryl-bisimidazol	7

Beispiel 50

Reaktivitätstest in einem Lötresist

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

- 37,64 g Trimethylolpropantrisacrylat
- 10,76 g *Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)
- 47,30 g *Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B.F. Goodrich)
- 4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)
- 319,00 g Methylenchlorid und
- 30,00 g Methanol.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,8% der Verbindung aus Beispiel 5 und 0,6% eines Farbstoffes, bezogen auf den Feststoffgehalt, vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden mit einer Trockenschichtstärke von 35 mm auf eine 200 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) aufgebracht. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepreßt. Die Probe wird dann mit einer MO61/5kW Lampe im Abstand von 30 cm 40 Sekunden belichtet. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit 0,85%igen wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschließend bei 60°C 15 Min im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 4a angegeben.

Tabelle 4

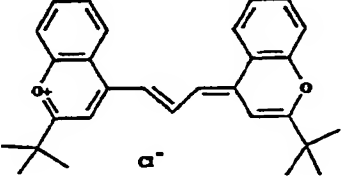
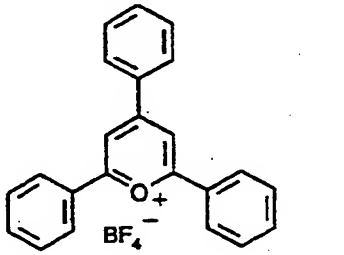
Tabelle 4

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
Cresyl Violet	10	-
Safranin O	15	-
Brilliant Green	10	-
Rhodamine B	17	-
Pyronin GY	15	b
Methylene blue	15	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Tabelle 4a

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
	12	b
	16	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 51

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g Trimethylolpropantrisacrylat

10,76 g Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)

47,30 g Carbo-set 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B.F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

319,00 g Methylenchlorid und
30,00 g Methanol.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,6% der Verbindung aus Beispiel 5, 0,4% Isopropylthioxan-
thon und 0,8% Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, bezogen auf den Feststoffgehalt, vermischt. Alle Opera-
tionen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden mit einer Trockenschicht-
stärke von 35 µm auf eine 200 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch
Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm
dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer
Dichte (Stouffer-Keil) aufgebracht. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und
mittels Vakuum auf einer Metallplatte an gepreßt. Die Probe wird dann mit einer SMX-3000 metallhalogenid-
dotierten Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 30 cm 10, 20 oder 40 Sekunden belichtet. Nach der
Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 180
Sekunden bei 30°C mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschließend bei
60°C 15 Min im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die
Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto
empfindlicher ist das System. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5

Zahl der abgebildeten Stufen nach		
10 s	20 s	40 s
8	10	12

Beispiel 52

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g Trimethylolpropantrisacrylat
10,76 g ¹⁴Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)
47,30 g ¹⁴Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B.F. Goodrich)
4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)
319,00 g Methylenchlorid und
30,00 g Methanol.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,6% der Verbindung aus Beispiel 5, 0,4% Isopropylthioxan-
thon, 0,8% Diphenyliodonium-hexafluorophosphat und 0,4% (4-Methylthiobenzoyl)-methyl-1-morpholino-
etan, bezogen auf den Feststoffgehalt, vermischt. Die Bereitung der Proben und die Belichtung erfolgt wie in
Beispiel 33 beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

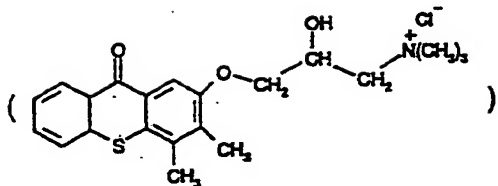
Zahl der abgebildeten Stufen nach		
10 s	20 s	40 s
10	12	14

Beispiel 53

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g Trimethylolpropantrisacrylat
10,76 g ¹⁴Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (American Cyanamid, USA)
47,30 g ¹⁴Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B.F. Goodrich)
4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)
319,00 g Methylenchlorid und
30,00 g Methanol.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4% der Verbindung aus Beispiel 5, 0,4% QTX



und 0,4% (4-Methylthiobenzoyl)-methyl-1-morpholino-ethan, bezogen auf den Feststoffgehalt, vermischt. Die
Bereitung der Proben und die Belichtung erfolgt wie in Beispiel 33 beschrieben. Die Ergebnisse sind in der
Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

Zahl der abgebildeten Stufen nach		
10 s	20 s	40 s
9	11	13

Beispiel 54

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0,4% Boratverbindung und
0,3% Quantacure QTX, 0,4% der Verbindung aus Beispiel 20, die den 2,3,6-Triphenylpyrillium-Rest als Kation
enthält, verwendet werden. Die Anzahl der gehärteten Stufen ist 13. Es wurde ein Ausbleichen des Films
beobachtet.

Beispiel 55

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0,4% Boratverbindung und
0,3% Quantacure QTX, 0,4% der Verbindung aus Beispiel 21, die den Methylenblau-Rest als Kation enthält,
verwendet werden. Die Anzahl der gehärteten Stufen ist 15. Es wurde ein Ausbleichen des Films beobachtet.

Beispiel 56

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch anstelle eines Gemisches aus 0,4% Boratverbindung und
0,3% Quantacure QTX, 0,4% der Verbindung aus Beispiel 22, die den Safranin O-Rest als Kation enthält,
verwendet werden. Die Anzahl der gehärteten Stufen ist 17. Es wurde ein Ausbleichen des Films beobachtet.

Beispiel 57

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch ein Gemisch aus 0,4% Boratverbindung und 0,3% Safranin
O, eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

	Borat aus Beispiel	Anzahl der gehärteten Stufen
5	28	13
10	30	12
	33	16
15	34	15
	35	16
20	36	- - 15
	37	12
	38	16
25	39	14
	40	15
30	41	15
	42	13
35	43	14
	44	15
40	45	15

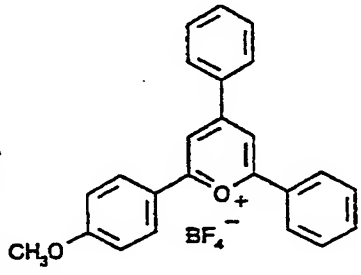
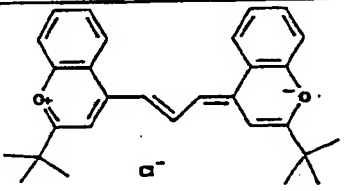
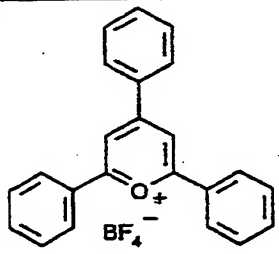
* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 58

Es wird wie in Beispiel 46 verfahren, wobei jedoch ein Gemisch aus 0,4% der Verbindung aus Beispiel 5 und 0,3% Farbstoff, eingesetzt werden. Außerdem wird anstatt der Xenon Lampe ein frequenzverdoppelter Nd/YAG Laser (COHERENT DPSS 532-50, Strahldurchmesser 0,7 mm, Divergenz < 1,3 mrad) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 50 mW verwendet. Der Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 3,3 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/s über einen auf der Probe fixierten Stouffer Keil mit 21 Stufen bewegt. Nach dem Entwickeln bleibt eine Linie unterschiedlicher Breite und Länge stehen. Zur Auswertung wird diejenige Stufenzahl angegeben bei der noch eine gehärtete Linie zu sehen ist. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
Cyanin	4	-
Safranin O	13	-
Rhodamine B	12	-
Pyronin GY	12	b
Methylene blue	7	b
Cresyl Violet	10	
	8	
	9	b
	9	b

* b = bleicht aus (visuelle Prüfung)

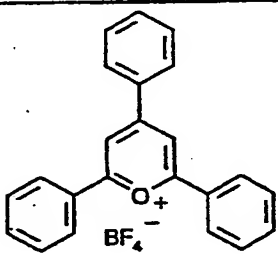
- = ein Ausbleichen wird nicht beobachtet, dies schließt jedoch nicht aus, daß es nicht auftritt, sondern bedeutet nur, daß es bei der visuellen Prüfung nicht bemerkt wird

Beispiel 59

Durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Formulierung hergestellt:
 10,0 g Dipentaerythritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, ®SR 399, Sartomer Co., Berkshire, GB
 15,0 g Tripropylenglycol-Diacrylat, Sartomer Co., Berkshire, GB
 15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka
 10,0 g Trimethylolpropantriacrylat, Degussa
 50,0 g Urethan-Acrylat ®Actylan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs
 0,3 g Verlaufhilfsmittel ®Byk 300, Byk-Mallinckrodt.
 Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, der

Verbindung 5 und 0,3% eines Farbstoffs vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht durchgeführt. Die Formulierungen werden auf eine 300 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist 60 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht. Die Belichtung erfolgt durch einen frequenzverdoppelter Nd/YAG Laser (COHERENT DPSS 532-50, Strahldurchmesser 0,7 mm, Divergenz (1,3 mrad) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 50 mW verwendet. Der Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 3,3 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/s über einen auf der Probe fixierten Stouffer Keil mit 21 Stufen bewegt. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Nach dem Entwickeln bleibt eine Linie unterschiedlicher Breite und Länge stehen. Zur Auswertung wird diejenige Stufenzahl angegeben bei der noch eine gehärtete Linie zu sehen ist. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 10 wiedergegeben:

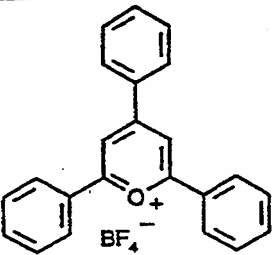
Tabelle 10

Farbstoff	Zahl der abgebildeten Stufen	Bleichverhalten*
Safranin O	11	-
Rhodamine B	13	-
Pyronin GY	9	b
Methylene blue	10	b
	7	b

Beispiel 60

Es werden die gleichen Formulierungen wie in Beispiel 57 verwendet und Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, der Verbindung 5 und 0,3% eines Farbstoffs vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht durchgeführt. Die Proben werden in Pillengläser mit ca. 3 cm Durchmesser gefüllt. Diese Formulierungen werden in den Gläsern mit einem frequenzverdoppelter Nd/YAG Laser (COHERENT DPSS 532-50, Strahldurchmesser 0,7 mm, Divergenz (1,3 mrad) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 50 mW im Abstand von 30 cm für 10 Sekunden belichtet. Nach der Belichtung wird die ungehärtete Formulierung ausgegossen und die verbleibende, gehärtete Schicht in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Nach dem Entwickeln bleibt eine nadelähnliche Figur unterschiedlicher Länge stehen. Zur Auswertung wird die Länge der Figur angegeben und diese ist ein Maß für das Durchhärtungsvermögen. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 11 wiedergegeben:

Tabelle 11

Farbstoff	Länge der gebildeten Figur in mm
Safranin O	3
Rhodamine B	2
Pyronin GY	8
Methylene blue	8
	8

Beispiel 61

Es wird wie in Beispiel 50 verfahren, wobei jedoch 0,4% der Farbstoffboratsalze eingesetzt werden. Außerdem wird anstatt der Xenon Lampe ein frequenzverdoppelter Nd/YAG Laser (COHERENT DPSS 532-100, Strahldurchmesser 0,7 mm, Divergenz (1,3 mrad) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 100 mW verwendet. Der Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 3,3 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/s über einen auf der Probe fixierten Stouffer Keil mit 21 Stufen bewegt. Nach dem Entwickeln bleibt eine Linie unterschiedlicher Breite und Länge stehen. Zur Auswertung wird diejenige Stufenzahl angegeben bei der noch eine gehärtete Linie zu sehen ist. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12

Verbindung	Zahl der abgebildeten Stufen
21	9
22	12

Beispiel 62

Es wird so vorgegangen wie in Beispiel 60, jedoch werden Farbstoffboratsalze in solchen Konzentrationen eingesetzt, daß die optische Dichte einer Schicht von 2 mm für die Wellenlänge von 532 nm 0,5 beträgt, und es wird zusätzlich Verbindung 5 eingesetzt. Im Unterschied zu Beispiel 61 wird ein frequenzverdoppelter Nd/YAG Laser (COHERENT DPSS 532-100, Strahldurchmesser 0,7 mm, Divergenz (1,3 mrad) mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 532 nm und einer Leistung von 100 mW verwendet und im Abstand von 30 cm für 5 Sekunden belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13

Verbindung	Konzentration Verbindung 5	Länge der gebildeten Figur in mm
0.05% 21	0	10
0.05% 21	0.3%	15
0.05% 21	0.6%	15
0.03% 22	0	3
0.03% 22	0.3%	8
0.03% 22	0.6%	11

Beispiel 63

Es werden die gleichen Formulierungen wie in Beispiel 59 verwendet und Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, der Verbindung 5 und 0,3% eines Farbstoffs vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht durchgeführt. Die Proben werden in schwarze Plastikdeckel mit einem Durchmesser von ca. 1,5 cm und einer Höhe von ca. 12 mm gefüllt und mit einer Mylarfolie abgedeckt. Diese Proben werden mit Tageslicht und einer Dosis von 1200 mJ/cm² belichtet. Nach der Belichtung wird die ungehärtete Formulierung ausgegossen und die verbleibende, gehärtete Schicht in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 1 Minute lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Zur Auswertung wird die Dicke der gehärteten Schicht gemessen und diese ist ein Maß für das Durchhärtungsvermögen. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 14 wiedergegeben:

Tabelle 14

Farbstoff	Dicke der gehärteten Schicht in mm
Safranin O	0,56
Methylene blue	1,15

Beispiel 64

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 63, jedoch werden anstatt Mischungen von Boraten und Farbstoffen 0,4% der erfindungsgemäßen Farbstoffboratsalze eingesetzt und lediglich eine Dosis von 200 mJ/cm² verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 wiedergegeben:

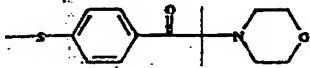
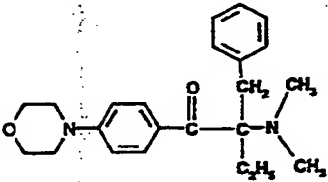
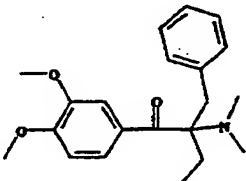
Tabelle 15

Verbindung	Dicke der gehärteten Schicht in μm
20	395
21	48
22	135

Beispiel 65

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 46, jedoch werden jeweils 1,7% eines radikalischen Photoinitiators zusammen mit 0,4% der Verbindung 5 und 0,3% Quantacure ITX zugegeben. Zur Belichtung wird aber eine eisen-dotierte Quecksilberlampe verwendet, und es wird im Abstand von 30 cm 40 Sekunden lang belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 beschrieben.

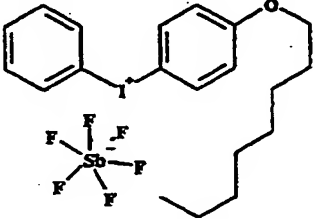
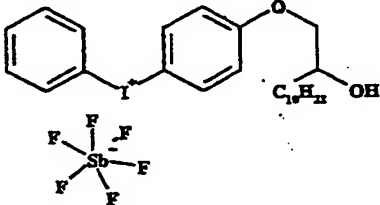
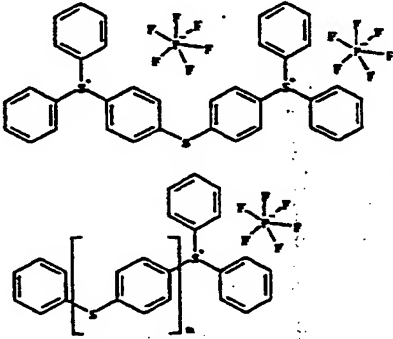
Tabelle 16

Radikalischer Photoinitiator	Anzahl der gehärteten Stufen
Benzildimethylketal	16
	13
	8
	13

Beispiel 66

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 46, jedoch werden jeweils 0,1% eines kationischen Photoinitiators zusammen mit 0,4% der Verbindung 5 zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 beschrieben.

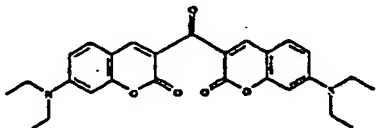
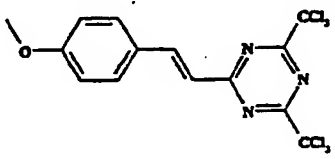
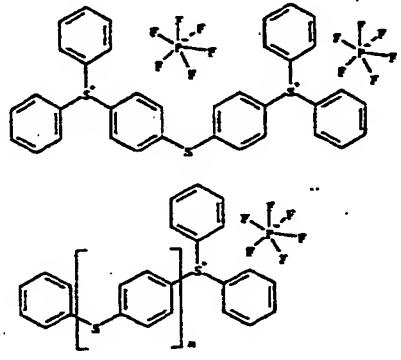
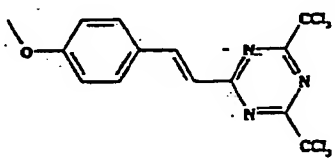
Tabelle 17

kationischer Photoinitiator	Anzahl der gehärteten Stufen
Diphenyliodonium hexafluorophosphat	6
	6
	8
 UVI 6990	7

Beispiel 67

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 46, jedoch werden jeweils 0,4% eines kationischen Photoinitiators zusammen mit 0,4% der Verbindung 5 und 0,3% eines Farbstoffes zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 beschrieben.

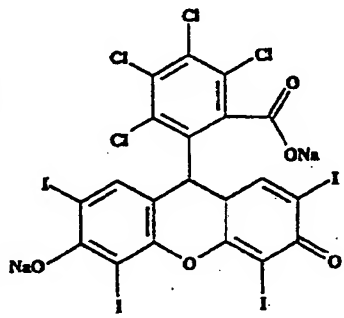
Tabelle 18

kationischer Photoinitiator	Farbstoff	Anzahl der gehärteten Stufen
Diphenyliodonium hexafluorophosphat		16
Diphenyliodonium hexafluorophosphat		13
 UVI 6990		13

Beispiel 68

Zu 20 g Palatal P 5-01 (BASF) werden 0,45 Verbindung 5 und 0,3% eines Farbstoffes zugemischt. Die Proben werden in schwarze Plastikdeckel mit einem Durchmesser von ca. 1,5 cm und einer Höhe von ca. 12 mm gefüllt und mit einer Mylarfolie abgedeckt. Diese Proben werden mit Fluoreszenzlampen (Philips TL03 40 W) im Abstand von 10 cm für 6 Minuten belichtet. Nach der Belichtung wird die ungehärtete Formulierung ausgegossen und die verbleibende, gehärtete Schicht getrocknet. Zur Auswertung wird die Dicke der gehärteten Schicht gemessen und diese ist ein Maß für das Durchhärtungsvermögen. Die verwendeten Farbstoffe und Ergebnisse sind in der Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19

Farbstoff	Dicke der gehärteten Schicht in mm
 Bengalrosa	10.37

Beispiel 69

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 59, jedoch werden jeweils 0,4% der Verbindung 5 und 0,3% eines Elektronenakzeptors und 0,3% eines Farbstoffes zugegeben. Die Belichtung erfolgt jedoch mit einer Xenon Lampe im Abstand von 30 cm für 20 Sekunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 beschrieben.

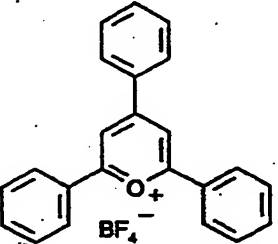
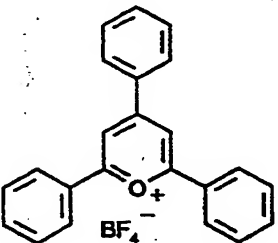
Tabelle 20

Elektronenakzeptor	Farbstoff	Anzahl der gehärteten Stufen
Quantacure ITX	Safranin O	10

Beispiel 70

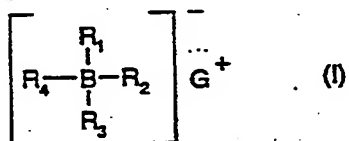
Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 69, jedoch werden jeweils 0,3% erfindungsgemäßer Farbstoffboratsalze und 0,3% eines Farbstoffes zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 beschrieben.

Tabelle 21

Verbindung	Farbstoff oder Elektronenakzeptor	Anzahl der gehärteten Stufen
22		12
20		7

Patentansprüche

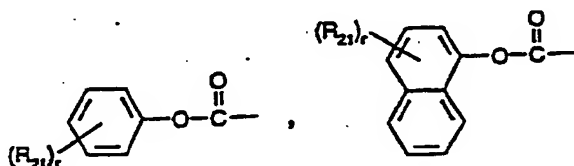
1. Verbindungen der Formel (I)



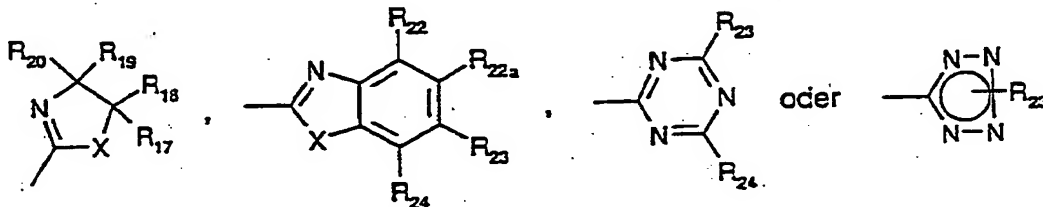
worin

R_1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphtyl- C_1-C_3 -alkyl bedeutet, wobei die Reste C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphtyl- C_1-C_3 -alkyl mit einer oder mehreren Gruppen O, S(O)_p oder NR₅ unterbrochen sein können oder wobei die Reste C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphtyl- C_1-C_3 -alkyl unsubstituiert oder mit C_1-C_{12} -Alkyl, OR₆, R₇S(O)_p, R₇S(O)₂O, NR₈R₉, SiR₁₀R₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄ oder R₁₅R₁₆P(O)_q, substituiert sind;

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Biphenyl unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_6 , NR_6R_9 oder Halogen substituiertem C_1-C_{12} -Alkyl, OR_6 , $R_7S(O)_p$, $R_7S(O)_2O$, $R_8R_9NS(O)_2$, NR_8R_9 , NR_8R_9CO ,



$SiR_{10}R_{11}R_{12}$, $BR_{13}R_{14}$, Halogen, $R_{15}R_{16}P(O)_q$



substituiert sind;

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der σ -Konstanten nach Hammett ($\Sigma\sigma$) der Substituenten an den aromatischen Resten R_2 , R_3 und R_4 zwischen +0,36 und +2,58 beträgt;

X O, S oder NR_{21} bedeutet;

R_5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

R_6 und R_7 unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen 6-gliedrigen aliphatischen Ring bilden, der außerdem als weiteres Heteroatom Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann;

R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, wobei die Reste Phenyl oder Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiert sind;

p für eine Zahl von 0 bis 2 steht;

r für eine Zahl von 0 bis 5 steht;

R_{21} für Wasserstoff oder C_1-C_{12} -Alkyl steht;

R_{22} , R_{22a} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_{12} -Alkoxy, OH oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten;

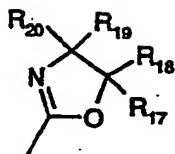
q 0 oder 1 darstellt; und

G für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1-C_3 -alkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_{12} -Alkyl substituiert sind, bedeutet.

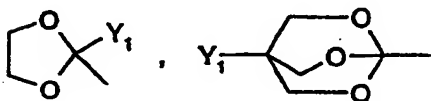
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 C_1-C_{12} -Alkyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Naphthylmethyl ist.

4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_6 , NR_6R_9 oder Fluor substituiertem C_1-C_6 -Alkyl oder OR_6 , NR_6R_9 , $BR_{13}R_{14}$, $R_7S(O)_p$, $R_7S(O)_2O$ oder

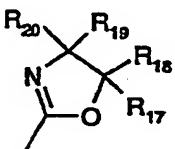


substituiert sind.

5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁–C₁₂-Alkyl, Trifluoromethyl,



OR₆, NR₈R₉, Halogen, BR₁₃R₁₄, R₇S(O)_p, R₇S(O)₂O oder



substituiert sind;

Y₁ C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet;

R₆ C₁–C₁₂-Alkyl, Trifluoromethyl, mit C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

R₇ C₄–C₁₂-tert-Alkyl, Trifluoromethyl oder mit C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl darstellt;

R₈ und R₉ C₁–C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁–C₆-Alkyl bedeuten oder R₈ und R₉ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholino-Ring bilden;

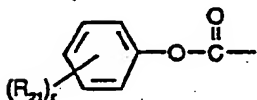
R₁₃ und R₁₄ für Phenyl, welches ein- bis fünffach mit C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiert ist stehen;

R₁₇, R₁₈, R₁₉ und R₂₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C₁–C₁₂-Alkoxy substituiertes C₁–C₁₂-Alkyl oder mit C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl darstellen.

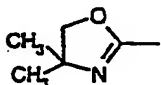
6. Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1–5, worin R₂, R₃ und R₄ in der Formel I gleich sind.

7. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin G ein Farbstoff- oder Metallkomplex-, Sulfonium-, Sulfoxonium- oder Iodonium-Kation ist oder G für eine UV-Absorber-Verbindung, die Kationen bilden kann, steht, oder G für ein Metallkation der Gruppe I des Periodensystems steht, oder G ein Kation MY⁺ darstellt, wobei M ein Metall der II Gruppe des Periodensystems darstellt und Y für Alkoxy oder Halogen steht, oder G ein Ammonium- oder Phosphoniumsalz ist.

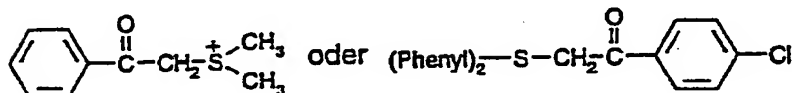
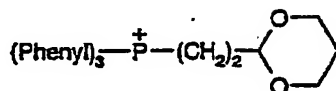
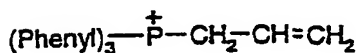
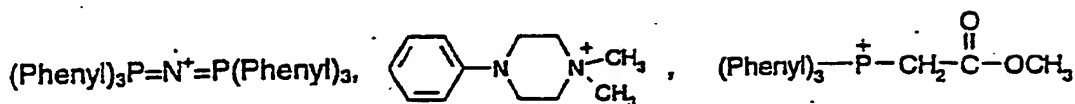
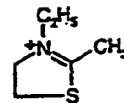
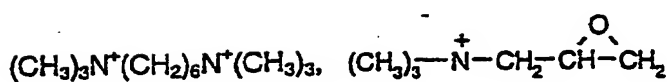
8. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₁ für C₁–C₆-Alkyl steht, R₂, R₃ und R₄ gleich sind und Phenyl, welches mit Phenoxy, R₃R₉NS(O)₂, NR₈R₉CO,



Fluor, Brom, Chlor, mit halogen-substituiertem C₁–C₄-Alkyl oder



substituiert ist, bedeuten; R₈ und R₉ C₁–C₄-Alkyl sind; R₂₁ C₁–C₄-Alkyl bedeutet; r für die Zahl 3 steht; und G Ammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, Tetradecylammonium, Trimethyl-n-cetylammmonium, Cetylpyridinium, Methyl-2-chloropyridinium, Trimethyl-hydroxymethylammonium, Triethyl-3-bromopropyl-ammonium, Triphenylsulfonium, Diphenyliodonium, Cyanin-Kation, Methylen Blau-Kation, Safranin O-Kation, 3,4-Dimethyl-2-(2-hydroxy-3-trimethylaminopropoxy)-thioxanthon-Kation,



ist.

9. Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung
(b) mindestens eine saure Gruppe enthaltende Verbindung,

wobei die saure Gruppe auch in der Komponente (a) enthalten sein kann,

- (c) mindestens einen Photoinitiator der Formel (I); und

- (d) gegebenenfalls mindestens einen Coinitiator.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin der Coinitiator (d) ein Farbstoff, insbesondere ein Cyanin-, Merocyanin-, Anthrachinon-, Azo-, Diazo-, Acridin-, Coumarin-, Phenazin-, Phenoxazin-, Phenothiazin-, Rhodamin-, Xanthon-, Triphenylmethan-, oder Xanthenderivat, ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin der Farbstoff Cresyl Violet, Patent Blau, Brilliant Blau, Safranin O, Fluorescein, Rhodamin B, Pyronin G4, Azure A, Lissamin Green, Ethylorange oder Methylen Blau ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin der Coinitiator (d) ein UV-Absorber ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin der UV-Absorber ein Thioxanthonderivat, ein Coumarin, Benzophenon, ein Benzophenonderivat oder ein Hexaarylhisimidazoliderivat ist.

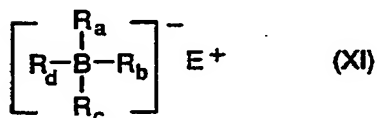
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9–13, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Photoinitiator (c) noch mindestens einen weiteren Photoinitiator (c') und/oder andere Additive enthält.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, enthaltend als Photoinitiator (c') ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkyl-phenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a)–(c) mindestens einen neutralen, anionischen oder kationischen Farbstoff oder ein Thioxanthon (d) und eine Oniumverbindung (d').

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, enthaltend zusätzlich einen radikalischen Photoinitiator, insbesondere eine α -Aminoketonverbindung.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a)–(c) mindestens eine Verbindung der Formel XI



worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander für C_1 – C_{12} -Alkyl, Trimethylsilylmethyl, Phenyl, einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff, C_1 – C_6 -Alkylphenyl, Allyl, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, C_2 – C_8 -Alkenyl, C_2 – C_6 -Alkynyl, C_3 – C_{12} -Cycloalkyl oder gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Reste stehen, wobei die Reste Phenyl, anderer aromatischer Kohlenwasserstoff, Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl, und gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Reste unsubstituiert oder mit unsubstituiertem oder mit OR_6 , NR_8R_9 oder Halogen substituiertem C_1 – C_{12} -Alkyl, OR_6 , $\text{R}_7\text{S}(\text{O})_p$, $\text{R}_7\text{S}(\text{O})_2\text{O}$, $\text{R}_8\text{R}_9\text{NS}(\text{O})_2$, NR_8R_9 , $\text{NR}_8\text{R}_9\text{CO}$, $\text{SiR}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{12}$, $\text{BR}_{13}\text{R}_{14}$, Halogen oder $\text{R}_{15}\text{R}_{16}\text{P}(\text{O})_q$ substituiert sind;

R_6 und R_7 unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C_1 – C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl- C_1 – C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit C_1 – C_6 -Alkyl, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeu-

ten;

$R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$ und R_{16} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünfmal mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituierendes Phenyl- C_1-C_6 -alkyl oder unsubstituiertes oder ein- bis fünfmal mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituierendes Phenyl bedeuten, oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind einen 6-gliedrigen aliphatischen Ring bilden, der außerdem als weiteres Heteroatom Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann;

p für eine Zahl von 0 bis 2 steht;

q 0 oder 1 darstellt; und

E für einen Rest steht, welcher positive Ionen bilden kann, insbesondere Alkalimetalle, Ammonium oder Tetraalkylammonium.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend mindestens ein Borat der Formel I als Komponente (c) und mindestens einen Farbstoff, der während oder nach der Bestrahlung seine Farbe verändert oder verliert, wobei dieser Farbstoff auch als Kation Bestandteil der Verbindung der Formel I sein kann.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9–19, enthaltend 0,05 bis 15, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, der Komponente (c), bezogen auf die Zusammensetzung.

21. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von sauren Zusammensetzungen enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und mindestens eine Verbindung, die eine saure Gruppe enthält, wobei die saure Gruppe auch in der ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten sein kann.

22. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer sauren Gruppe enthaltende Verbindung, wobei die saure Gruppe auch in der ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß zu den oben genannten Verbindungen mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin G für einen Farbstoffrest oder UV-Absorberrest steht, oder mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 in Kombination mit mindestens einem Coinitiator (d), zugegeben wird und mit Licht aus dem Infrarotbereich über den UV-Bereich bis zur Wellenlänge von 200 nm bestrahlt wird.

23. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9–20 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von Verbundmassen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, in photographischen Reproduktionsverfahren, sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

24. Verfahren nach Anspruch 22 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundmassen, zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, in photographischen Reproduktionsverfahren, sowie zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

25. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9–20 beschichtet ist.

26. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 25 bildmäßig belichtet wird und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösemittel entfernt werden.

27. Verfahren zur Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 25 mittels eines beweglichen Laserstrahls (ohne Maske) belichtet wird und die unbelichteten Anteile anschließend mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

28. Verwendung der Verbindungen der Formel I als Initiator für die thermische Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

29. Verfahren zur thermischen Polymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I zugesetzt wird.